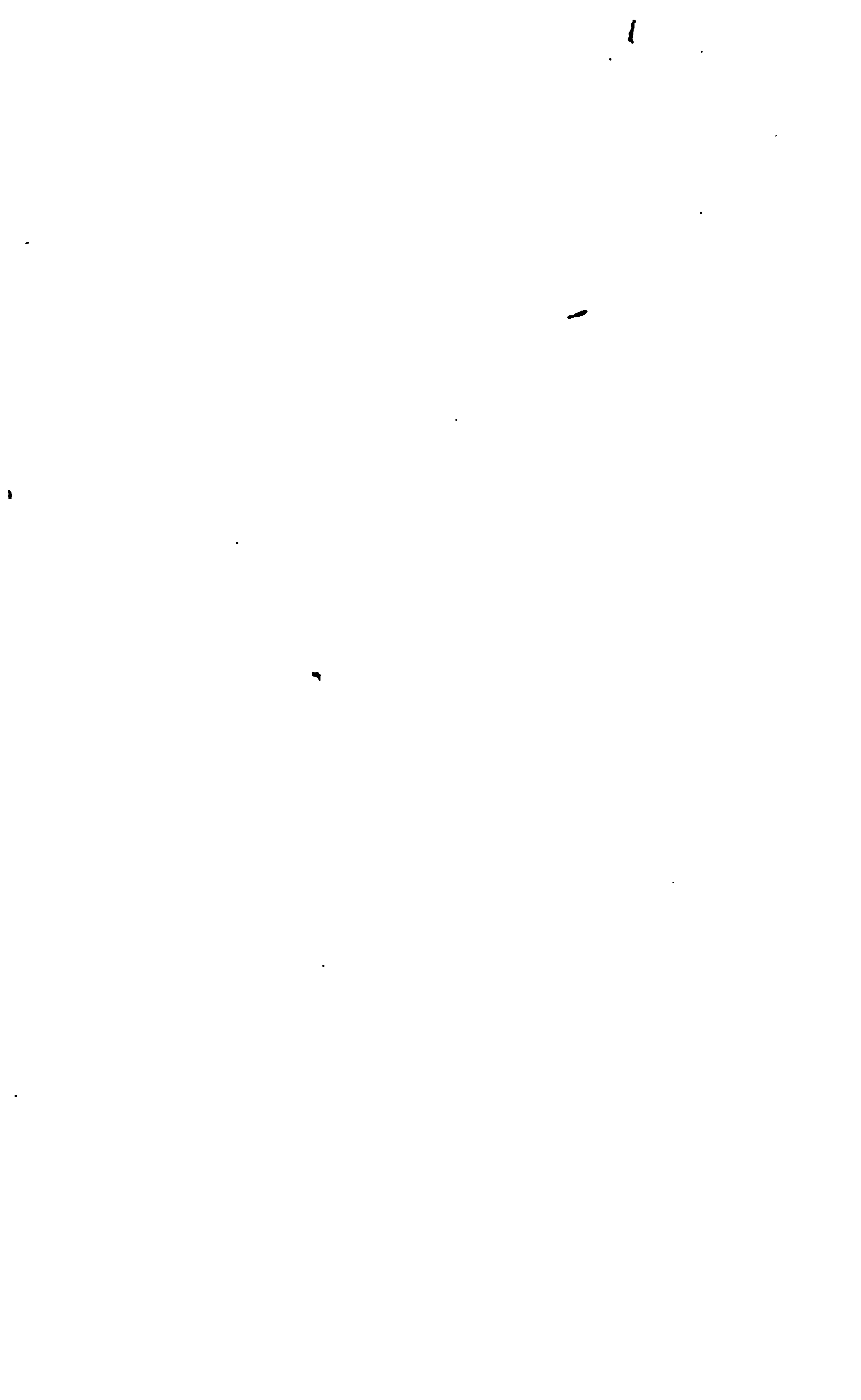






Ludwig Boltzmann

FESTSCHRIFT

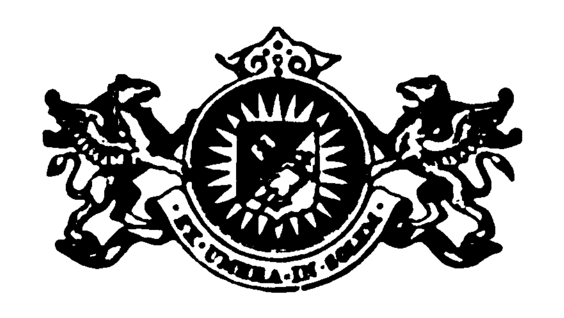
LUDWIG BOLTZMANN

GEWIDMET

ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

20. FEBRUAR 1904.

MIT EINEM PORTRÄT, 101 ABBILDUNGEN IM TEXT
UND 2 TAFELN.



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1904.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Als im Mai 1903 Vertreter der Physik an den österreichischen Hochschulen, die Herren H. Benndorf, P. Czermak, L. Ditscheiner, A. v. Ettingshausen, F. Exner, K. Exner, J. Finger, J. v. Geitler, H. Hammerl, A. Handl, J. Hann, E. Haschek, F. Hasenöhrl, G. Jäger, G. Jaumann, E. Kobald, E. Kohl, A. Lampa, V. v. Lang, E. Lecher, J. Lippich, E. Mach, H. Mache, St. Meyer, J. Moser, A. v. Obermayer, L. Pfaundler, J. M. Pernter, J. Puluj, M. Radaković, E. v. Schweidler, O. Simony, M. v. Smoluchowski, F. Streintz, J. A. Tollinger, W. Trabert, J. Tuma, O. Tumlirz, A. Wassmuth einen Aufruf ergehen ließen, der die Fachgenossen des In- und Auslandes zur Mitarbeit an einer Festschrift zu Ehren Ludwig Boltzmanns aus Anlaß seines sechzigsten Geburtstages am 20. Februar

1904 aufforderte, trafen bald Zusagen so zahlreich ein, daß Redaktion und Verlag, um dem Bande nicht zu ungewöhnliche Dimensionen zu geben, den Umfang der einzelnen Arbeiten beschränken mußten. Obwohl dadurch manche schöne Untersuchung hier nicht Platz gefunden hat, mancher wohl sich überhaupt abhalten ließ, etwas beizusteuern, kann die erfreuliche Tatsache hervorgehoben werden, daß nicht nur deutsche Fachgenossen, sondern auch viele Gelehrte aus Amerika, Australien, Belgien, England, Frankreich, Holland, Italien, Japan, Norwegen, Rußland und Schweden sich an der Festschrift beteiligt haben.

Daß dieser stattliche Band auch eine würdige Ausstattung erhielt, ist dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Verlegers, Herrn Arthur Meiner, Inhaber der Firma Johann Ambrosius Barth in Leipzig

zu danken, der in bereitwilligster Weise Druck und Kosten des Werkes übernahm. Die Redaktion besorgte Dr. Stefan Meyer.

So möge diese Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet, ein dauerndes Zeichen der Verehrung seiner Zeitgenossen bilden.



Inhaltsverzeichnis.

Seite

1. J. Frischauf-Graz. Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen eines starren Punktsystemes aus dem Prinzip der virtuellen Geschwindigkeiten und aus der Starrheit 1
2. A. Heydweiller-Münster i. W. Über Selbstinduktions- und Permeabilitätsvergleichungen 4
3. P. Duhem-Bordeaux. Sur la stabilité électrique d'un milieu homogène et illimité 13
4. O. Chwolson-St. Petersburg. Notiz über die Vergleichung des Meters mit der Wellenlänge des Lichtes 28
5. K. Zindler-Innsbruck. Über die liniengeometrische Darstellung der Trägheitsmomente eines starren Körpers 34
6. H. Kayser-Bonn. Zur Temperaturbestimmung strahlender Gase 38
7. P. de Heen-Lüttich. Idées fondamentales d'un essai de théorie mécanique de l'électricité et de la chaleur 43
8. J. Andrade-Besançon. Chronométrie: Les régimes limites et la stabilité de la synchronisation 51
9. L. Houllevigue-Caen. Etude des lames minces de cuivre obtenues par ionoplastie 62
10. St. Meyer-Wien. Über Magnetisierung durch Tonerregung . 68
11. L. Pfaundler-Graz. Apparate zur Versinnlichung der kinetischen Wärmetheorie 71
12. J. Borgmann-St. Petersburg. Ein besonderer Fall des Leuchtens von verdünntem Gase in einem breiten Glasrohr . 76
13. P. Czermak-Innsbruck. Zur Demonstration der Klanganalyse 80
14. M. Abraham-Göttingen. Der Lichtdruck auf einen bewegten Spiegel und das Gesetz der schwarzen Strahlung 85
15. H. Brunn-München. Über das durch eine beliebige endliche Figur bestimmte Eigebilde 94
16. H. C. Jones-Baltimore. The Effect of One Associated Solvent on the Association of Another Associated Solvent 105
17. M. Planck-Berlin. Über die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie 113

Seite

18. G. H. Bryan-Bangor (N. W.). The Law of Degradation of Energy as the fundamental principle of thermodynamics . . 123
19. H. Mache-Wien. Zur Definition der spezifischen Ionengeschwindigkeit 137
20. L. Matthiessen-Rostock. Gibt es unendlich große Geschwindigkeiten? 141
21. A. Lampa-Wien. Aus der Statistik der Prüfungsstelle für Normalstimmgabeln in Wien 146
22. H. Pellat-Paris. Du rôle des corpuscules dans la formation du faisceau anodique des tubes à gaz raréfiés 150
23. A. Wehnelt-Erlangen. Über eine Röntgenröhre mit veränderlichem Härtegrad und über einen neuen Härtemesser . . 160
24. E. Riecke-Göttingen. Elektrische Strömung in einem ionisierten Luftraume, der von zwei konzentrischen Zylinderflächen begrenzt ist 168
25. W. Wien-Würzburg. Theorie eines bewegten leuchtenden Punktes 174
26. M. Le Blanc-Karlsruhe und M. G. Levi-Padua. Über die Passivität des Nickels 183
27. F. Streintz-Graz. Die spezifische Wärme einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen . . 196
28. C. Barus-Providence. Periodic Color Distributions in Relation to the Coronas of Cloudy Condensation, with a Revision of Coronas 204
29. E. Lampe-Berlin. Der schiefe Wurf im luftleeren Raume als Zentralbewegung 215
30. A. V. Bäcklund-Lund. Über elektrische Strömungen in zylindrischen Leitern 224
31. J. H. van't Hoff-Charlottenburg. Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit 233
32. G. W. Walker-Cambridge (England). On some Problems in the Distribution of a Gas 242
33. C. Neumann-Leipzig. Über die sogenannte absolute Bewegung 252
34. C. Runge-Hannover. Die thermodynamischen Beziehungen . 260
35. E. Czuber-Wien. Zur Geometrie der gewöhnlichen Differentialgleichungen 266
36. A. Korn und E. Strauss-München. Über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme der Metalle 277
37. Ch. E. Curry-München. A Peculiar Class of Waves . . . 282
38. O. Lehmann-Karlsruhe. Das Vakuum als Isolator 287

Seite

39. A. v. Obermayer-Wien. Über sogenannte Heiligenscheine und andere gleichen Ursachen entspringende Erscheinungen . 299
40. J. D. van der Waals-Amsterdam. De verandering van de grootheid *b* der toestandsvergelijking als quasi-verkleining van het molekuul 305
41. G. Jäger-Wien. Über die Verteilung einer nicht dissoziierenden Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln 313
42. J. J. van Laar-Amsterdam. Über die spezifische Wärme in flüssigem Zustande bei niedrigen Temperaturen 316
43. G. Mie-Greifswald. Über eine Methode, das spezifische Gewicht sehr verdünnter Lösungen zu bestimmen 326
44. C. G. Knott-Edinburgh. Magnetization and resistance in Nickel at high temperatures 338
45. G. Guglielmo-Cagliari. Intorno ad un igrometro-bilancia ad indicazioni assolute e continue 341
46. N. Schiller-Charkow. Einige Bedenken betreffend die Theorie der Entropievermehrung durch Diffusion der Gase bei einander gleichen Anfangsspannungen der letzteren 350
47. R. Wegscheider-Wien. Über die Größe der Kristallmoleküle 367
48. W. Sutherland-Melbourne. The Principle of Dynamical Similarity in Molecular Physics 373
49. W. Fr. Meyer-Königsberg. Zur Theorie der Lagrangeschen Bewegungsgleichungen 386
50. J. Stark-Göttingen. Elektrischer Massentransport in Gasen, Druckerhöhung an der Kathode 399
51. D. A. Goldhammer-Kasan. Über die Natur der flüssigen Luft. 410
52. E. Kobald-Leoben. Über die allgemeinen Differentialgleichungen der Kristalloptik nach der elektromagnetischen Theorie des Lichtes 422
53. J. Traube-Berlin. Über den Raum der Atome und Moleküle 430
54. E. Mach-Wien. Objektive Darstellung der Interferenz des polarisierten Lichtes 441
55. H. Ebert-München. Wirkung der anomalen Dispersion von Metalldämpfen 448
56. V. Bjerkness-Stockholm. Elektrostatische, magnetische und hydrodynamische Grenzflächenbedingungen 455
57. L. Grunmach-Berlin. Über den Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure-Wassermischungen . . 460
58. A. Garbasso-Genua. Su la teoria dell' analisi spettrale . . 469
59. L. Graetz-München. Über die elektrische Dispersion der Kristalle 477

Seite

60. J. P. Kuenen-Dundee. Zur Theorie der Destillation von Gemischen 483
61. E. Jahnke-Berlin. Eine einfache Anwendung der Vektorrechnung auf die Theorie der veränderlichen Ströme 487
62. J. E. Trevor-Ithaka (N. Y.). The Expansion-Work of a Dissociating gas 493
63. E. Haschek und K. Kostersitz-Wien. Über einen Versuch der Ausmessung von Sternspektrogrammen nach der objektiven Methode der Wellenlängenbestimmung 497
64. P. Cardani-Parma. Sulla dispersione elettrica dei raggi *X* ottenuti mediante le scariche dei condensatori 501
65. B. Weinstein-Charlottenburg. Entropie und innere Reibung 510
66. J. Grünwald-Wien. Über die Ausbreitung der Wellenbewegungen in optisch-zweiachsigen elastischen Medien 518
67. G. Sagnac-Paris. Lois de la propagation anomale des ondes au voisinage d'un foyer 528
68. W. Feussner-Marburg i. H. Über zwei Sätze der Elektrostatik 537
69. S. H. Burbury-London. On certain theorems in probability 542
70. W. D. Bancroft-Ithaka (N. Y.). Note on the Soret Phenomenon 553
71. A. Wassmuth-Graz. Über die Bestimmung der thermischen Änderungen der Elastizitätskonstanten isotroper Körper aus den Temperaturänderungen bei der Drillung und der gleichförmigen Biegung 555
72. A. Schuster-Manchester. The Propagation of Waves through dispersive Media 569
73. D. B. Brace-Lincoln. On Double Refraction in Matter moving through the Ether 576
74. M. Margules-Wien. Über die Beziehung zwischen Barometerschwankungen und Kontinuitätsgleichung 585
75. J. Larmor-Cambridge. On the Intensity of the Natural Radiation from Moving Bodies and its Mechanical Reaction . 590
76. Fr. Exner und R. Hofmann-Wien. Über die Potentialdifferenzen der Metalle in ionisierten Gasen 600
77. U. Behn und F. Kiebitz-Frankfurt a. M. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude 610
78. O. E. Schiötz-Christiania. Über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes und der Dampfspannung von dem Drucke 618
79. M. v. Smoluchowski-Lemberg. Über Unregelmäßigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluß auf Entropie und Zustandsgleichung 626

Seite

80. F. Hasenöhrl-Wien. Über die Anwendbarkeit der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung in der Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen 642
81. B. Walter-Hamburg. Photographische Abbildungen elektrischer Schwingungen 647
82. Felix M. Exner-Wien. Über das sogenannte „Nachschauen" von Bildern 652
83. G. Frege-Jena. Was ist eine Funktion? 656
84. H. Starke-Berlin. Über den Potentialverlauf bei der unselbständigen Elektrizitätsleitung durch Gase für den Fall des Sättigungsstromes 667
85. E. Kohl-Wien. Über die elektromagnetischen Feldgleichungen innerhalb bewegter elektrischer Masseu 678
86. R. v. Sterneck-Czernowitz. Beweis eines in der Akustik verwendbaren arithmetischen Satzes 687
87. H. Benndorf und V. Conrad-Wien. Über Radiumkollektoren 691
88. C. Forch-Darmstadt. Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. 696
89. F. Richarz-Marburg i. H. Theorie verdünnter Lösungen ohne Benutzung des osmotischen Druckes 706
90. W. Killing-Münster i. W. Der Bau einer besonderen Klasse von Transformationsgruppen 715
91. H. A. Lorentz-Leiden. Bemerkungen zum Virialtheorem . 721
92. A. Righi-Bologna. Sul moto dei ioni nel campo elettrico . 730
93. E. Lecher-Prag. Ein elektrischer Aberrationsversuch . . . 739
94. F. Neesen-Berlin. Über die Frage der gegenseitigen Einwirkung von Kathodenstrahlen 742
95. J. Moser-Wien. Wie ist positive Elektrizität mit negativem Potential und negative Elektrizität mit positivem Potential leicht dar- und vorzustellen? 745
96. J. Finger-Wien. Über die einer allbekannten Kapillarerscheinung analogen Resultate eines bestimmten Problemes der Kinematik starrer Körper 752
97. P. Polis-Aachen. Zur Hydrographie von Ahr, Erft und Roer, ein Beitrag zur Aufschließung der Wasserverhältnisse der nördlichen Eifel 766
98. L. H. Siertsema-Leiden. Magnetische Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen unter atmosphärischem Drucke. Messungen mit Stickoxydul 780
99. G. Melander-Helsingfors. Über Verdichtung der Gase an der Wand der Gefäße 789

Seite

100. O. Berg-Greifswald. Einige Versuche über das Elektrodenpotential von Entladungsröhren 793
101. G. Granqvist-Upsala. Über die Periode und die Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung im singenden Flammenbogen 799
102. H. du Bois-Utrecht. Hysteretische Anwendung der Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsfunktion 809
103. M. Th. Edelmann-München. Vertikalvariometer für erdmagnetische Messungen im Luftballon 815
104. E. Mathias-Toulouse. Sur la loi de distribution régulière de la composante nord du magnétisme terrestre, en France, au 1er janvier 1896 817
105. E. Wiedemann-Erlangen. Über Verbindungsspektren . . 826
106. W. König-Greifswald. Einige Bemerkungen über die Beziehung zwischen künstlicher Doppelbrechung und Elastizität 832
107. G. Bredig und F. Weinmayr-Heidelberg. Über die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers . 839
108. A. Sommerfeld-Aachen. Eine besondere anschauliche Ableitung des Gaussischen Fehlergesetzes 848
109. S. Arrhenius-Stockholm. Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die serumtherapeutischen Fragen 860
110. A. G. Webster-Worcester (Mass.). On the Mechanical Efficiency of the Production of Sound 866
111. M. Reinganum-Münster i. W. Über den von Wirkungssphären freien Raum in einer Flüssigkeit und über das Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung 876
112. J. Kossonogoff-Kiew. Über mögliche Größe der optischen Resonatoren 882
113. E. L. Nichols und E. Merritt-Ithaka (N. Y.). The Influence of Low Temperatures upon Certain Color Indicators. . . . 890
114. E. Hall-Cambridge (Mass.). The van der Waals *a* in Alkohol and in Ether 899
115. W. Nernst-Göttingen. Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle 904
116. H. Nagaoka-Tokyo. Mechanische Analogien zwischen Torsion und Magnetismus 916
117. R. Wachsmuth-Rostock. Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen 923

Namenverzeichnis der Mitarbeiter 929

1. Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen eines starren Punktsystems aus dem Prinzip der virtuellen Geschwindigkeiten und aus der Starrheit.

Von **Johannes Frischauf** in Graz.

Die Bedingungen des Gleichgewichtes eines starren Punktsystems werden aus dem Prinzip der virtuellen Geschwindigkeiten in der Regel derart abgeleitet, daß man dem Punktsystem eine virtuelle Bewegung erteilt, die man sich als eine fortschreitende und als eine drehende Bewegung des Punktsystems denkt. Diese Bedingungen erhält man aber auch mit Zuziehung des Begriffes der Starrheit des Punktsystems, welche Eigenschaft dadurch ihren Ausdruck findet, daß bei jeder virtuellen Bewegung die Distanz je zweier Punkte des Systems unverändert bleibt.

Sind $M_1 = (x_1, y_1, z_1)$, $M_2 = (x_2, y_2, z_2) \ldots M_n = (x_n, y_n, z_n)$ die n Punkte des Systems und erteilt man denselben die virtuellen Verschiebungen $(\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1)$, $(\delta x_2, \delta y_2, \delta z_2), \ldots (\delta x_n, \delta y_n, \delta z_n)$, so ist nach dem Prinzipe der virtuellen Geschwindigkeiten

$$(1) \qquad \Sigma(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) = 0,$$

diese Summe auf alle Punkte ausgedehnt. In diesem Ausdrucke kommen $3n$ virtuelle Verschiebungen $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \ldots \delta x_n, \delta y_n, \delta z_n$ vor, von diesen sind aber nur sechs willkürlich. Denn wird die virtuelle Bewegung eines Punktes, etwa M_1, als vollkommen frei gedacht, so ist die Bewegung eines zweiten Punktes, etwa M_2, an die Bedingung geknüpft, daß $M_1 M_2$ konstant bleibt, die Bewegung eines dritten Punktes, etwa M_3, an die Bedingungen, daß $M_1 M_3$ und $M_2 M_3$ konstant bleiben. Von den drei virtuellen Verschiebungen $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1$ sind

daher alle drei willkürlich, die virtuellen Verschiebungen δx_2, δy_2, δz_2 müssen einer Bedingungsgleichung, die virtuellen Verschiebungen δx_3, δy_3, δz_3 müssen zwei Bedingungsgleichungen genügen. Die virtuellen Verschiebungen der übrigen Punkte sind bereits aus der Voraussetzung der Starrheit bestimmt. Es sind daher sechs Bedingungsgleichungen zwischen den Koordinaten der n Punkte und den auf diese wirkenden Kräfte zu erwarten.

Aus

$$M_r M_s^2 = (x_r - x_s)^2 + (y_r - y_s)^2 + (z_r - z_s)^2$$

konstant, folgt

$$(2) \quad \begin{cases} 0 = (x_r - x_s)(\delta x_r - \delta x_s) + (y_r - y_s)(\delta y_r - \delta y_s) \\ \qquad + (z_r - z_s)(\delta z_r - \delta z_s), \\ \qquad r = 1, 2, \ldots n, \quad s = 1, 2, \ldots n. \end{cases}$$

Die virtuellen Verschiebungen $\delta x_1, \ldots \delta z_n$ müssen den Bedingungsgleichungen (2) genügen. Multipliziert man diese Gleichungen mit den Faktoren λ_{rs}, wo $\lambda_{rs} = \lambda_{sr}$ vorausgesetzt wird, und addiert dieselben zur Gleichung (1), so können diese Faktoren λ derart gewählt werden, daß die Koeffizienten der abhängigen Verschiebungen Null werden.

Aus dem Koeffizienten von δx_r folgt

$$(3) \quad X_r + \lambda_{r1}(x_r - x_1) + \lambda_{r2}(x_r - x_2) + \ldots + \lambda_{rn}(x_r - x_n) = 0.$$

Addiert man diese Gleichungen für $r = 1, 2 \ldots n$, so erhält man

$$(4) \quad \begin{cases} \qquad \Sigma X_r = \Sigma X = 0; \\ \text{ebenso} \\ \qquad \Sigma Y = 0, \quad \Sigma Z = 0. \end{cases}$$

Bildet man die Summe

$$y_1 X_1 + y_2 X_2 + \ldots + y_n X n,$$

so erhält man aus den beiden Posten

$$y_r X_r + y_s X_s$$

als zusammengehörige Glieder

$$-\lambda_{rs}(x_r - x_s)(y_r - y_s),$$

mithin für die obige Summe den Ausdruck

$$-\lambda_{12}(x_1 - x_2)(y_1 - y_2) - \lambda_{13}(x_1 - x_3)(y_1 - y_3) - \ldots$$
$$- \lambda_{rs}(x_r - x_s)(y_r - y_s) - \ldots - \lambda_{n-1,n}(x_{n-1} - x_n)(y_{n-1} - y_n),$$

also einen nach x und y symmetrischen Ausdruck, woraus folgt, daß

$$y_1 X_1 + y_2 X_2 + \cdot\cdot + y_n X_n = x_1 Y_1 + x_2 Y_2 + \cdot\cdot + x_n Y_n$$

oder

$$(5)\quad \begin{cases} \qquad\qquad \Sigma(yX - xY) = 0\,, \\ \text{und ebenso} \\ \quad \Sigma(zY - yZ) = 0, \quad \Sigma(xZ - zX) = 0. \end{cases}$$

Die sechs Gleichungen (4) und (5) sind die Gleichgewichtsbedingungen des starren Punktsystems.

(Eingegangen 28. Mai 1903.)

2. Über Selbstinduktions- und Permeabilitätsvergleichungen.

Von **Adolf Heydweiller** in Münster i. W.

1. **Maxwells** Methode zur Vergleichung der Selbstinduktion von Drahtspulen in der **Wheatstoneschen** Brücke[1] ist bei Anwendung von Wechselstrom oder unterbrochenem Gleichstrom und mit dem Telephon als Meßinstrument einer sehr weitgehenden Genauigkeit fähig, namentlich wenn es sich um die Vergleichung von nahe gleichen Rollen handelt.

Mit der folgenden Anordnung ist es mir gelungen, eine Genauigkeit von einem Hunderttausendstel bei solcher Vergleichung zu erzielen.

Zwei Zweige der **Wheatstoneschen** Brücke werden gebildet von den durch einen Schleifkontakt getrennten Teilen eines 1 m langen und 4 mm dicken Manganindrahtes, dem auf jeder Seite ein induktions- und kapazitätsfreier Widerstand von etwa 175 fachem Betrage (22 Ohm), bestehend aus zwei zusammengelöteten Manganindrähten von 0,25 und 0,06 mm Dicke, mit angesetzten Verbindungsdrähten aus Kupfer zugeschaltet ist. Die beiden anderen Brückenzweige bilden die beiden zu vergleichenden Rollen mit einem zweiten blanken Manganindraht von 1 m Länge, 0,2 mm Dicke und 12 Ohm Widerstand, auf dem ein zweiter Schleifkontakt gleitet.[2]) Als Stromquelle dient ein von 2 Akkumulatoren getriebenes kleines Induktorium von **Hartmann** & **Braun**; die Brücke wird nicht in den Sekundärkreis, sondern parallel der Primärrolle von 7 Ohm Widerstand geschaltet. Mit einem **Siemens** & **Halske**schen Dosentelephon von 5 Ohm Widerstand kann man den Schleifkontakt des dicken Drahtes bis auf einige Millimeter genau einstellen, und da einer Veränderung des Widerstandes

1) Cl. **Maxwell**, Elektrizität und Magnetismus, deutsch von **Weinstein**, 2. p. 499. Berlin 1883.

2) Ein Draht von mehreren Metern Länge ist hier noch vorteilhafter.

oder der Selbstinduktion in einem Zweige um 0,1 Proz. eine Verschiebung dieses Kontaktes um 350 mm entspricht, so ist die oben angeführte Genauigkeit bis auf 10^{-5} der Gesamtwerte erreicht, würde auch noch zu überschreiten sein.

2. Diese Genauigkeit ist ausreichend, um die Methode auch zur Vergleichung von Permeabilitäten verwenden zu können, und sie empfiehlt sich hierfür durch die Einfachheit der Handhabung und der erforderlichen Hilfsmittel.

Man verwendet hierzu zweckmäßig Drahtrollen ohne Fassung, die auf zerlegbaren Holz- oder Pappegestellen gewickelt und, nachdem die Windungen mit dünnen Drähten oder Fäden zusammengebunden sind, abgenommen werden. Eintauchen in flüssiges Paraffin gibt die nötige Stabilität. Von verschiedenen hergestellten Rollen eigneten sich für den vorliegenden Zweck am besten Rollen aus 0,5 mm dickem, elektrolytischem Kupferdraht mit 400 (20 × 20) Windungen von 3,5 cm innerem und 5,5 cm äußerem Durchmesser, deren Selbstinduktion 7.10^{-3} Quadrant beträgt.

Man könnte zunächst daran denken, durch Einlegen der Rollen in die flüssigen oder pulverisierten magnetischen Substanzen die Permeabilität derselben direkt zu bestimmen; indessen scheitert das daran, daß einmal für Lösungen bei dieser Anordnung die Störungen des Minimums infolge von Kapazitätswirkung und Foucaultströmen beträchtlich sind, sodann die unvermeidliche Isolierschicht eine erhebliche und schwer genau zu bestimmende Korrektion (von über 30 Proz.) erfordert. Dagegen lassen sich Vergleichungen der Permeabilitäten magnetischer Substanzen vom Eisen bis hinunter zu Salzlösungen der magnetischen Metalle in der Konzentration 1 g-Mol./L. mit ziemlicher Genauigkeit ausführen.

Die Substanzen werden zu diesem Zwecke in Form von Zylindern verschiedenen Querschnittes konzentrisch und konaxial in die Rollen eingeführt und die Größe der Verschiebung des Schleifkontaktes beim Übergang der Substanzen aus der einen in die andere Rolle für die Minimumstellung verglichen. Die Länge der Zylinder muß so gewählt sein, daß eine Vergrößerung derselben keine merkliche Verschiebung des Minimums ergibt; 9 cm sind hierfür mehr als ausreichend. Der Querschnitt der Zylinder richtet sich nach der Größe der Per-

meabilität; bei den festen und gelösten Salzen erhält man bei dem größtmöglichen Querschnitt, so daß das einschließende Glasgefäß noch eben in die Rolle paßt, vorzügliche Einstellungen, bei denen das Telephongeräusch vollständig verstummt; bei den magnetischen Metallen ist das infolge der Hysteresis nur noch bei einem entsprechend geringen Querschnitt der Fall; auch die Rücksicht auf die Größe der Verschiebung, die 1000 mm nicht überschreiten kann, zwingt zur Verkleinerung des Querschnittes.

So gibt beispielsweise ein Nickeldraht von 0,5 mm Dicke bei nahe 1000 mm Verschiebung kein gutes Minimum mehr, während dieses bei einem etwa halb so dicken Nickeldraht fast ganz scharf und sehr gut zu verwenden ist. Bei Eisen ist ein einigermaßen brauchbares Minimum erst bei einer Drahtdicke unter 0,05 mm zu erzielen.

Da das Magnetfeld im Innern der kurzen Rollen kein homogenes ist, sind die Änderungen der Selbstinduktion bei Einschiebung der Zylinder nicht ihrem Querschnitte proportional; man muß vielmehr eine Graduierung vornehmen, um die Bestimmungen mit verschiedenen Querschnitten untereinander vergleichbar zu machen. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre eine lange Form der Spulen vorteilhafter; die kurzen Rollen mit nahe quadratischem Querschnitte sind gewählt worden, weil für sie die Selbstinduktion im Verhältnis zum Widerstande ein Maximum ist.

Die Graduierung ist leicht durchzuführen, indem man geeignete Substanzen in Zylindern von gleicher Länge und verschiedenen Querschnitten einführt; die Verschiebungen des Schleifkontaktes wachsen schneller als die Querschnitte, wie die nachstehende kleine Tabelle zeigt, bei deren Aufstellung metallisches Mangan (schwach eisenhaltig), Eisenoxyd, festes Ferrosulfat und Manganosulfat (krist.) alle in Pulverform benutzt wurden.

Die Querschnitte der eingeführten Substanzzylinder sind mit q, die Verschiebungen des Schleifkontaktes für die beiden Minimumstellungen mit δ bezeichnet; die Verhältnisse δ/q sind durch graphische Interpolation auf den für sehr kleinen Querschnitt ($q = 0$) willkürlich angenommenen Wert 1 bezogen.

q = 0	0,216	0,345	1,13	1,55	2,46	7,02 cm²
δ/q = 1	1,010	1,012	1,045	1,065	1,095	1,275

Um zwei Beobachtungen für verschiedene Querschnitte vergleichbar zu machen, braucht man bloß die Werte von δ durch q und die vorstehend angegebenen den q entsprechenden Werte von δ/q zu dividieren; für andere als die obigen q Werte ergibt sich die Korrektion durch lineare Interpolation hinreichend genau.

Die so reduzierten δ sind dem Unterschiede der Permeabilität der betreffenden Substanz (μ) gegen die der Luft, oder auch ihrer Magnetisierungszahl (Suszeptibilität) $\varkappa = (\mu - 1)/4\pi$ proportional, und man kann sie durch Vergleichung mit einer Normalsubstanz von bekannter Magnetisierungszahl, z. B. Ferrichlorid, auch dem absoluten Werte nach bestimmen.

Natürlich ist dabei auf den Magnetismus der benutzten Glasgefäße zu achten, den man empirisch ermittelt durch Einschieben der leeren Glasgefäße in die Spulen.

Als Normalsubstanz ist das vielfach untersuchte Ferrichlorid entweder gelöst oder kristallisiert und fein gepulvert zu empfehlen, weil seine Magnetisierungszahl wohl am besten bestimmt ist. Als Mittelwert ergibt sich aus zahlreichen Messungen, die an anderer Stelle zusammengestellt und besprochen wurden, für den Molekularmagnetismus des wasserfreien $FeCl_3$ bei mittlerer Zimmertemperatur (17°)

$$\frac{\varkappa}{\nu} = 14{,}2 \,.\, 10^{-3},$$

worin $\varkappa$ die Magnetisierungszahl der wasserfreien Substanz und ν die Zahl der Grammmoleküle im cm³ bezeichnen. Kommen auf g g Salz g' g Wasser im Kristall oder in der Lösung, und setzt man die Magnetisierungszahl des Wassers nach dem Mittelwerte der neueren Bestimmungen gleich

$$-\,0{,}75 \,.\, 10^{-6},$$

so berechnet sich die Magnetisierungszahl für wasserhaltiges oder gelöstes Ferrichlorid

$$\varkappa_1 = \left(14{,}2 - 0{,}75\,\frac{g'}{g}\,\frac{M}{1000}\right)\nu \,.\, 10^{-3},$$

worin $M = 162{,}25$ das Molekulargewicht des $FeCl_3$ ist. Umgekehrt kann man nun, wenn für eine zweite Lösung aus dem

Verhältnis der Verschiebungen bei gleichem Querschnitt, δ_1 für die Ferrichloridlösung und δ_2 für die zweite Lösung, deren Magnetisierungszahl

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \frac{\delta_2}{\delta_1}$$

bestimmt ist, daraus den Molekularmagnetismus des zweiten gelösten Salzes berechnen gleich

$$\frac{\varkappa_2}{\nu} + 0{,}75 \frac{g'}{g} \frac{M}{1000} . 10^{-3} .$$

Dieselbe Formel gilt auch für wasserhaltiges festes Salz.

3. Zum Belege für die Brauchbarkeit der Methode seien einige Beobachtungen angeführt. Die ersten beziehen sich auf die *Permeabilität des Nickels in schwachen Feldern,* die meines Wissens noch nicht bestimmt ist. In Ewings bekanntem Buche[1]) findet sich p. 87 die Magnetisierungszahl des Nickels erst von der Feldstärke 6,5 C.G.S. ab angegeben und auch diese Zahl ist noch ziemlich unsicher wegen des großen remanenten Magnetismus ($J = 22$ für $H = 0$), der vom Nickel mit besonderer Hartnäckigkeit festgehalten wird.

Die Beobachtungen ergaben für einen ausgeglühten Draht aus Reinnickel von Basse & Selve in Altena, der nach Analyse von Hrn. F. Rose in Strassburg 1,12 Proz. Eisen und 0,23 Proz. Graphit und Silicium enthält vom Querschnitte

$q = 0{,}000570$ cm² eine Verschiebung $\delta = 241$ mm
für einen weichen Eisendraht (abgeätzter Blumendraht)
$q = 0{,}0000241$ cm²[2]) $\delta = 495$ mm
für einen anderen weichen Eisendraht
$q = 0{,}0000204$ cm²[2]) $\delta = 400$ mm
für eine Ferrichloridlösung von 31,0 Proz., $\nu = 2{,}49 . 10^{-3}$
$q = 7.18$ cm² $\delta = 102{,}8$ mm

Daraus ergeben sich nach obigem die folgenden Werte der Magnetisierungszahlen $\varkappa$ und Permeabilitäten $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$:

---

1) J. A. Ewing, Magnetische Induktion in Eisen und verwandten Metallen, deutsch von L. Holborn und St. Lindeck, Berlin und München 1892.

2) Der Querschnitt wurde durch Wägung und spezifische Gewichtsbestimmung ermittelt.

$$\varkappa_1 = (14,2 - 0,75 . \frac{69}{31} . 0,1622)\, 2,49 . 10^{-6} = 34,8 . 10^{-6}:$$

$$\mu = 1,000433$$

für den Nickeldraht, durch Vergleichung mit vorstehendem Werte

$$\varkappa = \frac{241}{5,7 . 10^{-4}} . \frac{7,18 . 1,275}{102,8} . 34,8 . 10^{-6} = 1,32 \qquad \mu = 17,6$$

für den ersten Eisendraht:

$$\varkappa = \frac{495}{2,41 . 10^{-5}} . \frac{7,18 . 1,275}{102,8} . 34,8 . 10^{-6} = 63,8 \qquad \mu = 803$$

für den zweiten Eisendraht:

$$\varkappa = \frac{400}{2,04 . 10^{-5}} . \frac{7,18 . 1,275}{102,8} . 34,8 . 10^{-6} = 60,9 \qquad \mu = 766$$

Für die Feldstärke bei diesen Versuchen lassen sich nun allerdings nur Grenzen angeben. Aus den Dimensionen und der Windungszahl der Spulen berechnet sich die Feldstärke *in ihrem Mittelpunkte* zu $F = 111\, i$ C.G.S.-Einh., für i Am. Stromstärke.

Bei den vorstehenden Versuchen betrug die Stromstärke in jeder der Spulen bei vollständiger Ausschaltung des Unterbrechers (Wagnerscher Hammer mit Platinkontakt) 0,105 Am., die entsprechende Feldstärke in der Mitte der Spulen ist also $F = 11,6$ C.G.S.-Einh. — Dies ist aber nur eine obere Grenze, denn erstens führt der in Gang befindliche Unterbrecher einen größeren Widerstand ein, zweitens kommt bei den kurzdauernden Stromschlüssen infolge der beträchtlichen Selbstinduktion die Stromstärke nicht voll zur Ausbildung und drittens liegen die 9,3 cm langen Drähte nur mit ihrem mittleren Teile in dem obigen maximalen Felde. Die *mittlere* Stromstärke bei tätigem Unterbrecher betrug 0,0125 Am., also nur $^1/_8$ der obigen.

Aus den Zahlen für die Permeabilität des Eisens würde man nach den Versuchen von Roessler[1]) auf eine Feldstärke von etwa 1,3 C.G.S.-Einh. schließen dürfen.

Das Verhältnis der Permeabilitäten von Eisen und Nickel ergibt sich nach vorstehendem zu etwa 45 : 1, während es bei größeren Feldstärken auf bedeutend kleinere Werte (etwa 3,5 : 1) absinkt.[2]) —

---

1) G. Roessler, Untersuchungen über die Magnetisierung des Eisens. Dissertation, Zürich 1892.

2) Vgl. J. A. Ewing, l. c.

4. An zweiter Stelle seien hier einige Beobachtungen angeführt über etwaige Änderung des Magnetismus von Eisen- und Mangansalzen durch Auflösung in Wasser. Diese Frage ist schon von G. Wiedemann[1]) und Herrn J. Königsberger[2]) behandelt worden. Der erstere fand bei Feldstärken, die nach seinen Angaben auf etwa 10^2 bis 10^3 C.G.S.-Einh. zu schätzen sind, für Ferrosulfat (krist.), Ferrochlorid (wasserfrei), Ferrichlorid (wasserfrei) und Manganosulfat (krist.) nur geringe Änderungen des Magnetismus bei der Auflösung von etwa 2—5 Proz. und zwar eine Zunahme des Magnetismus; Herr Königsberger dagegen fand bei etwas größerer Feldstärke (2000 C.G.S.-Einh.) für Ferrosulfat (krist.) eine Zunahme von 50 Proz. und für Ferrosulfat (wasserfrei) sogar eine solche von 100 Proz. bei der Auflösung.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine abgewogene Menge g g der kristallisierten Salze fein pulverisiert in möglichst gleichförmiger Verteilung in ein bestimmtes Volumen v gebracht und die Verschiebung des Schleifkontaktes δ gemessen, dann ein abgewogener Bruchteil g_1 g des Salzes in g'_1 g Wasser zu dem gleichen Volumen v aufgelöst und die Verschiebung δ_1 bestimmt. Man ist dann bis auf eine unbedeutende Korrektion unabhängig von hygroskopischer Feuchtigkeit und von dem Kristallwasser und kann mit hinreichender Annäherung das Verhältnis der Äquivalentmagnetismen des Salzes im gelösten und kristallisierten Zustande setzen

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa} = \frac{\delta_1 . g}{\delta . g_1}\left(1 + \frac{2{,}25}{\delta_1}\frac{g'_1}{v}\right).$$

Der Korrektionsfaktor betrifft das Lösungswasser und ergibt sich numerisch aus der vorher mitgeteilten Beobachtung an der Eisenchloridlösung. Ist das spezifische Gewicht s der Lösung bestimmt, so kann man auch setzen

$$\frac{g'_1}{v} = s - \frac{g_1}{v}.$$

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der für sechs verschiedene Salze erhaltenen Resultate. Die Salze

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**. p. 1. 1865.

2) J. Königsberger, Wied. Ann. **66**. p. 698. 1898.

waren sämtlich rein (von Marquart in Bonn), kristallisiert und vor den Versuchen einige Tage im Exsikkator getrocknet.

	g g	δ mm	g_1 g	δ_1 mm	s	$\varkappa_1/\varkappa$
$FeCl_2\ 4H_2O$	67,86	179,0	39,81	106,7	1,316 19°	1,031 [1])
$FeCl_2\ 6H_2O$	71,87	162,2	45,85	102,7	1,312 16,5°	1,006
$FeSO_4\ 7H_2O$	54,62	93,0	21,04	35,1	1,160 25°	1,035 [2])
	78,70	139,5	20,83	34,6	1,184 21°	0,968 [3])
$Fe_2(SO_4)_3\ 6H_2O$	68,80	157,1	33,37	64,2	1,331 14,5°	0,867 [2])
			28,60	64,2	—	1,015 [4])
$MnCl_2\ 4H_2O$	93,71	231,0	43,39	107,4	1,402 21°	1,022
$MnSO_4\ 4H_2O$	86,71	269,7	46,26	145,5	1,342 17°	1,021

In den meisten Fällen scheint also, wie auch bei G. Wiedemanns Versuchen, eine geringe Zunahme des Magnetismus bei der Auflösung einzutreten.

Die Änderungen sind aber klein und können auf Versuchsfehlern beruhen, insbesondere auf ungleicher Verteilung der pulverisierten Salze im Volumen; eine Ausnahme bildet die Lösung des Ferrisulfats im Wasser, bei der, wie schon G. Wiedemann nachwies, die hydrolytische Spaltung eine erhebliche Verminderung des Magnetismus bedingt; die Verminderung fällt weg, wenn die Hydrolyse durch hinreichenden Säurezusatz beseitigt wird.

Die von Hrn. Königsberger beobachtete starke Änderung des Magnetismus durch Auflösen bei größeren Feldstärken bedarf noch der Bestätigung; ihr würde eine starke Abhängigkeit der Magnetisierungszahl des festen Ferrisulfats von der Feldstärke entsprechen, die nicht wahrscheinlich ist.[5])

Es sei noch hervorgehoben, daß man bei den Versuchen auf das peinlichste für Vermeidung störender Induktionswirkungen durch Nähe von Eisenteilen, durch Wirkung der

1) Bei Zusatz von Säure trat keine erhebliche Änderung ein.

2) Gelöst in Wasser.

3) Gelöst in 4 proz. Schwefelsäurelösung.

4) Gelöst in 12 proz. Schwefelsäurelösung.

5) Für Feldstärken zwischen 6000 und 10000 C.G.S.-Einh. ist nach Hrn. St. Meyer (Wied. Ann. 69. p. 257. 1899) die Magnetisierungszahl des kristallisierten $FeSO_4$ nahe konstant.

Stromzuleitung auf die Brückenzweige und das Telephon etc. achten muß.

Auch muß die Auswechselung der Substanz zwischen den beiden Spulen öfter wiederholt und in schneller Folge geschehen, um kleine Änderungen der Selbstinduktion durch Temperaturschwankungen und dergleichen unschädlich zu machen.

Über weitere Beobachtungen, nach dieser Methode ist an anderer Stelle berichtet.[1])

Münster i. W., Physikal. Inst. d. Universität, Mai 1903.

---

1) Ann. d. Phys. 12. p. 608. 1903.

(Eingegangen 4. Juni 1903.)

3. Sur la stabilité électrique d'un milieu homogène et illimité.

Par P. Duhem à Bordeaux.

Introduction.

Dans le célèbre Mémoire où il a développé les lois de la propagation de l'électricité au sein des milieux immobiles [1]), Helmholtz s'est proposé, tout d'abord, de généraliser l'expression du Potentiel électrodynamique d'un système. Cette expression, il l'a donnée sous une forme qui comprend comme cas particuliers les formules employées par ses prédécesseurs, tels que F. E. Neumann, W. Weber et Maxwell. Ces diverses formules correspondent à autant des valeurs distinctes attribuées à une certaine constante numérique K que Helmholtz laisse indéterminée.

L'indétermination de K, toutefois, ne reste pas absolue; des considérations relatives à la stabilité de l'équilibre électrique permettent de la restreindre.

Voici, en effet, une première proposition que Helmholtz a démontrée:

Si la constante K est nulle ou positive, l'équilibre électrique est assurément stable sur un corps immobile, doué de conductibilité, mais dénué de pouvoir magnétique et de pouvoir diélectrique, et placé dans un champ électrique donné.

Plus tard, nous avont généralisé [2]) quelque peu l'analyse de Helmholtz et établi la proposition que nous allons énoncer:

Considérons un ensemble de corps immobiles, qui peuvent être diélectriques et magnétiques et dont les uns sont doués de conductibilité électrique, tandis que les autres en sont dépourvus;

1) H. Helmholtz, Borchardt's Journal 72. p. 57. 1870; Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 545. 1882.

2) P. Duhem, Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse 10. 1896.

si la constante K n'est pas négative; si en outre, le coefficient de polarisation diélectrique ε et le coefficient de polarisation magnétique ϑ ne sont négatifs pour aucun des corps qui composent le système, l'équilibre électrique, diélectrique et magnétique est sûrement stable lorsque l'on maintient ce système dans un champ électrique et magnétique donné.

Qu' arrive-t-il lorsque la constante K a une valeur négative? Est il permis d'affirmer que sur un conducteur immobile, l'équilibre électrique est instable? Pour répondre à cette question, Helmholtz a analysé [1]) les courants électriques engendrés dans une sphère par les petites vibrations d'une couche électrisée concentrique à cette sphère; il a montré qu'en supposant K négatif, on pouvait engendrer des courants dirigés suivant les rayons de la sphère et qui ne demeurent pas très petits; il en a conclu que les valeurs négatives de K devaient être, en général, rejetées comme entraînant l'instabilité de l'équilibre électrique sur un conducteur immobile.

L'analyse de Helmholtz prête à quelques objections; il en est une que nous voulons signaler en peu de mots.

Si, sur un système mécanique en équilibre stable, on fait agir une action perturbatrice extérieure très petite et périodique, il peut fort bien arriver que, malgré la stabilité du système, cette action y engendre à la longue une perturbation finie; c'est ce qui aura lieu si l'action a précisément pour période une des périodes propres du système. La possibilité d'imposer à un système une modification finie au moyen d'une perturbation extérieure périodique et très petite n'est donc pas un sûr indice que le système soit en équilibre instable.

Nous pensons donc qu'il y a quelque intérêt à examiner de nouveau le problème posé par Helmholtz et à en chercher la solution par des procédés analogues à ceux dont M. Liapounoff [2]) a fait usage dans l'étude de la stabilité mécanique.

Nous considérerons un milieu homogène, isotrope, illimité, soustrait à l'action de tout champ électrique ou magnétique autre

1) H. Helmholtz, l. c.

2) M. Liapounoff, Le problème général de la stabilité de mouvement (en russe), Kharkow, 1892; Journal de Mathématiques 5e Série. 3. p. 81. 1897.

que ceux qu'il engendre lui même et dont les régions infiniment éloignées sont maintenues à l'état neutre; nous supposerons ce milieu conducteur et non diélectrique, ou bien diélectrique et non conducteur; nous montrerons que si la constante K était négative, l'état neutre ne pourrait être, pour un semblable milieu, un état d'équilibre stable; en outre, dans le cas où le milieu est diélectrique, il en serait encore de même si le coefficient de polarisation ε était négatif; cette dernière conclusion s'étend aux milieux diélectriques qui sont, en outre, conducteurs.

§ 1. **Milieu conducteur et non diélectrique.**

Si nous conservons les notations de Helmholtz, nous trouvons sans peine que les composantes u, v, w, du flux de conduction en tout point d'un milieu conducteur, qui peut être magnétique, mais qui n'est pas diélectrique, vérifient les trois équations aux dérivées partielles

$$
(1)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial \Delta u}{\partial t} + \frac{1+4\pi\vartheta-K}{K}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial t}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\\
&\qquad + \frac{4\pi(1+4\pi\vartheta)}{\varkappa K}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\\
&\qquad - \frac{4\pi A^2(1+4\pi\vartheta)}{\varkappa}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0,\\
&\frac{\partial \Delta v}{\partial t} + \frac{1+4\pi\vartheta-K}{K}\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial t}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\\
&\qquad + \frac{4\pi(1+4\pi\vartheta)}{\varkappa K}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\\
&\qquad - \frac{4\pi A^2(1+4\pi\vartheta)}{\varkappa}\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0,\\
&\frac{\partial \Delta w}{\partial t} + \frac{1+4\pi\vartheta-K}{K}\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial t}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\\
&\qquad + \frac{4\pi(1+4\pi\vartheta)}{\varkappa K}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\\
&\qquad - \frac{4\pi A^2(1+4\pi\vartheta)}{\varkappa}\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0.
\end{aligned}
\right.
$$

Si nous posons

$$
(2)\qquad \Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},
$$

cette quantité vérifiera l'équation aux dérivées partielles

$$(3) \qquad \frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial t} + \frac{1}{A^2 K}\Delta \Theta - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} = 0,$$

tandis que chacune des quantités

$$(4) \qquad \begin{cases} \Omega_1 = \dfrac{\partial w}{\partial y} - \dfrac{\partial v}{\partial z}, \\ \Omega_2 = \dfrac{\partial u}{\partial z} - \dfrac{\partial w}{\partial x}, \\ \Omega_3 = \dfrac{\partial v}{\partial x} - \dfrac{\partial u}{\partial y}, \end{cases}$$

vérifie l'équation aux dérivées partielles

$$(5) \qquad \Delta \Omega - \frac{4\pi A^2(1 + 4\pi \vartheta)}{\varkappa}\frac{\partial \Omega}{\partial t} = 0.$$

Considérons un volume fini qu'une surface fermée S découpe au sein du milieu; soit $d\omega$ un élément de ce volume et formons les expressions

$$(6) \qquad U = \int (\Delta \Theta)^2 d\omega,$$

$$(7) \qquad V = \int \left[\left(\frac{\partial \Theta'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Theta'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Theta'}{\partial z}\right)^2\right] d\omega,$$

où

$$\Theta' = \frac{\partial \Theta}{\partial t}.$$

Nous aurons

$$(8) \qquad \frac{dU}{dt} = 2\int \Delta \Theta \, \Delta \Theta' \, d\omega,$$

$$(9) \qquad \frac{dV}{dt} = 2\int \left(\frac{\partial \Theta'}{\partial x}\frac{\partial \Theta''}{\partial x} + \frac{\partial \Theta'}{\partial y}\frac{\partial \Theta''}{\partial y} + \frac{\partial \Theta'}{\partial z}\frac{\partial \Theta''}{\partial z}\right) d\omega,$$

où

$$\Theta'' = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2}.$$

Mais, en vertu de l'égalité (3), l'égalité (9) devient

$$\frac{dV}{dt} = 2\int \left[\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\frac{\partial \Delta \Theta'}{\partial x} + \frac{1}{A^2 K}\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial x}\right)\frac{\partial \Theta'}{\partial x} + \ldots\right] d\omega,$$

$+ \ldots$ désignant deux termes qui se déduisent du terme explicitement écrit en permutant x, y, z.

Cette égalité, à son tour, peut s'écrire

$$(10)\quad \begin{cases} \dfrac{dV}{dt} = -2\displaystyle\int\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\,\Theta\right)\varDelta\,\Theta'\,d\omega \\ \qquad -2\displaystyle\int\left(\frac{x}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\,\Theta\right)\frac{\partial\,\Theta'}{\partial n}\,dS, \end{cases}$$

n étant la normale à l'élément dS vers l'intérieur du volume qu'enserre la surface S.

Les égalités (8) et (10) donnent

$$(11)\quad \frac{d^2 U}{dt^2} = 2\int(\varDelta\,\Theta')^2\,d\omega + 2\int\varDelta\,\Theta\,\varDelta\,\Theta''\,d\omega.$$

$$(12)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 V}{dt^2} = -2\displaystyle\int\left(\frac{2\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\,\Theta\right)\varDelta\,\Theta''\,d\omega \\ \qquad -\dfrac{2}{A^2 K}\displaystyle\int(\varDelta\,\Theta')^2\,d\omega \\ \qquad -2\,\dfrac{d}{dt}\displaystyle\int\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\,\Theta\right)\frac{\partial\,\Theta'}{\partial n}\,dS. \end{cases}$$

Moyennant l'égalité (3), ces égalités (11) et (12) deviennent

$$(13)\quad \frac{d^2 U}{dt^2} = 2\int(\varDelta\,\Theta')^2\,d\omega + 2\int\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\varDelta\,\Theta\right)\varDelta\,\Theta\,d\omega.$$

$$(14)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 V}{dt^2} = -\dfrac{2}{A^2 K}\displaystyle\int(\varDelta\,\Theta')^2\,d\omega \\ -2\displaystyle\int\left(\frac{2\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\,\Theta\right)\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\varDelta\,\Theta\right)d\omega \\ -2\,\dfrac{d}{dt}\displaystyle\int\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\varDelta\,\Theta' + \frac{1}{A^2 K}\,\varDelta\,\Theta\right)\frac{\partial\,\Theta'}{\partial n}\,dS. \end{cases}$$

Une nouvelle transformation remplace les égalités (13) et (14) par les égalités

$$(15)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 U}{dt^2} = 2\displaystyle\int(\varDelta\,\Theta')^2\,d\omega \\ \qquad -2\displaystyle\int\left[\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\frac{\partial\,\varDelta\,\Theta'}{\partial x} + \frac{1}{A^2 K}\,\frac{\partial\,\varDelta\,\Theta}{\partial x}\right)\frac{\partial\,\varDelta\,\Theta}{\partial x} + \ldots\right]d\omega \\ \qquad -2\displaystyle\int\left(\frac{\varkappa}{4\pi A^2 K}\,\frac{\partial\,\varDelta\,\Theta'}{\partial n} + \frac{1}{A^2 K}\,\frac{\partial\,\varDelta\,\Theta}{\partial n}\right)\varDelta\,\Theta\,dS. \end{cases}$$

$$
(16)\left\{
\begin{aligned}
\frac{d^2 V}{dt^2} = &- \frac{2}{A^2 K} \int (\Delta \Theta')^2 d\omega \\
&+ 2 \int \left[\left(\frac{2 x}{4 \pi A^2 K} \frac{\partial \Delta \Theta'}{\partial x} + \frac{1}{A^2 K} \frac{\partial \Delta \Theta}{\partial x} \right) \left(\frac{x}{4 \pi A^2 K} \frac{\partial \Delta \Theta'}{\partial x} + \frac{1}{A^2 K} \frac{\partial \Delta \Theta}{\partial x} \right) + \dots \right] d\omega \\
&+ 2 \int \left(\frac{2 x}{4 \pi A^2 K} \Delta \Theta' + \frac{1}{A^2 K} \Delta \Theta \right) \left(\frac{x}{4 \pi A^2 K} \frac{\partial \Delta \Theta'}{\partial n} + \frac{1}{A^2 K} \frac{\partial \Delta \Theta}{\partial n} \right) d S \\
&- 2 \frac{d}{d t} \int \left(\frac{x}{4 \pi A^2 K} \Delta \Theta' + \frac{1}{A^2 K} \Delta \Theta \right) \frac{\partial \Theta'}{\partial n} d S.
\end{aligned}
\right.
$$

Imaginons maintenant que la surface S soit une sphère de rayon r, indéfiniment croissant, ayant pour centre l'origine des coordonnées; imaginons aussi que, quel que soit t, les composantes u, v, w du flux de conduction et leurs dérivées de tous ordres par rapport à t s'annulent à l'infini comme des fonctions potentielles électrostatiques; nous entendons par là que

$$
u, \quad \frac{\partial u}{\partial t}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \dots,
$$

$$
r \frac{\partial u}{\partial x}, \quad r \frac{\partial u}{\partial y}, \quad r \frac{\partial u}{\partial z}, \quad r \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t}, \dots,
$$

$$
r^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad r^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}, \dots, \quad r^2 \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial t}, \dots,
$$

tendent vers 0 lorsque la distance r du point (x, y, z) à l'origine croît au delà de toute limite. Nous pourrons, aux seconds membres des égalités (8), (10), (15) et (16), supposer que les intégrales qui renferment l'élément $d\omega$ s'étendent à l'espace illimité, tandis que les intégrales qui renferment l'élément dS s'annulent.

Ces préliminaires posés, *supposons que K soit négatif et voyons si le milieu illimité peut être en équilibre stable lorsqu'il n'est le siège d'aucun courant.*

Considérons, pour ce milieu illimité, la somme, essentiellement positive,

$$
(17) \qquad W = V - \frac{U}{A^2 K}.
$$

Si l'équilibre initial du milieu, supposé sans aucun flux de conduction, était stable, on pourrait imposer aux valeurs absolues initiales de u, v, w, $\partial u / \partial t$, $\partial v / \partial t$, $\partial w / \partial t$, des

limites supérieures telles que W ne pourrait surpasser à aucun moment une quantité positive P, arbitrairement choisie d'avance.

Or, les égalités (8) et (10) donneraient

$$(18)\quad \frac{dW}{dt} = -\frac{4}{A^2K}\int \varDelta\Theta\,\varDelta\Theta'\,d\omega - \frac{\varkappa}{2\pi A^2 K}\int (\varDelta\Theta')^2\,d\omega,$$

tandis que les égalités (15) et (16) donneraient

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{d^2W}{dt^2} = & -\frac{4}{A^2K}\int (\varDelta\Theta')^2\,d\omega \\ & + \frac{4}{A^4K^2}\int \Bigg[\left(\frac{\partial\varDelta\Theta}{\partial x} + \frac{\varkappa}{4\pi}\frac{\partial\varDelta\Theta'}{\partial x}\right)^2 \\ & \qquad + \left(\frac{\partial\varDelta\Theta}{\partial y} + \frac{\varkappa}{4\pi}\frac{\partial\varDelta\Theta'}{\partial y}\right)^2 \\ & \qquad + \left(\frac{\partial\varDelta\Theta}{\partial z} + \frac{\varkappa}{4\pi}\frac{\partial\varDelta\Theta'}{\partial z}\right)^2\Bigg]\,d\omega. \end{aligned}\right.$$

Les valeurs initiales de u, v, w, $\partial u/\partial t$, $\partial v/\partial t$, $\partial w/\partial t$ sont assujetties seulement, jusqu'ici, à demeurer inférieures en valeur absolue à certaines limites données; rien n'empêche de prendre, à l'instant initial,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \lambda^2 u, \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = \lambda^2 v, \qquad \frac{\partial w}{\partial t} = \lambda^2 w,$$

λ^2 étant une quantité, indépendante de x, y, z, qui pourra être prise aussi petite que bon nous semblera. L'égalité (18) deviendra alors

$$(20)\quad \left(\frac{dW}{dt}\right)_0 = -\frac{4\lambda^2}{A^2K}\int (\varDelta\Theta_0)^2\,d\omega - \frac{\varkappa\lambda^4}{2\pi A^2 K}\int (\varDelta\Theta_0)^2\,d\omega.$$

Nous pourrons toujours, en premier lieu, choisir les valeurs initiales de u, v, w, de telle sorte que $\varDelta\Theta_0$ ne soit pas nul dans tout l'espace; nous pourrons ensuite choisir λ^2 si petit que l'expression (20) de $(dW/dt)_0$ ait le signe de son premier terme, qui est positif.

$(dW/dt)_0$ étant positif et, selon l'égalité (19), d^2W/dt^2 ne pouvant jamais devenir négatif, W croîtra indéfiniment avec t; il ne pourra donc pas demeurer sans cesse inférieur à P. Donc l'état neutre de notre milieu illimité ne saurait être un état d'équilibre stable.

§ 2. Milieu diélectrique et non conducteur.

Les équations qui régissent les composantes $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ de la polarisation diélectrique ont été données par Helmholtz [1]; ce sont les suivantes:

$$
(21)\quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} &= \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1+4\pi\vartheta)} \Delta \mathfrak{x} \\
&\quad + \frac{(1+4\pi\vartheta)(1+4\pi\varepsilon) - K}{4\pi A^2 K \varepsilon (1+4\pi\vartheta)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial z}\right), \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{y}}{\partial t^2} &= \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1+4\pi\vartheta)} \Delta \mathfrak{y} \\
&\quad + \frac{(1+4\pi\vartheta)(1+4\pi\varepsilon) - K}{4\pi A^2 K \varepsilon (1+4\pi\vartheta)} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial z}\right), \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{z}}{\partial t^2} &= \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1+4\pi\vartheta)} \Delta \mathfrak{z} \\
&\quad + \frac{(1+4\pi\vartheta)(1+4\pi\varepsilon) - K}{4\pi A^2 K \varepsilon (1+4\pi\vartheta)} \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial z}\right).
\end{aligned}
\right.
$$

La quantité

$$(22)\qquad \Theta = \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial z}$$

vérifie alors, en tout point du milieu, l'égalité

$$(23)\qquad \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} = \frac{1+4\pi\varepsilon}{4\pi A^2 K \varepsilon} \Delta \Theta,$$

tandis que chacune des trois quantités

$$(24)\quad \Omega_1 = \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial z}, \qquad \Omega_2 = \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial x}, \qquad \Omega_3 = \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial y}$$

vérifie l'égalité

$$(25)\qquad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial t^2} = \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1+4\pi\vartheta)} \Delta \Omega.$$

Supposons que, quel que soit t, les quantités $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ et leurs dérivées de divers ordres par rapport à t soient nulles à l'infini comme des fonctions potentielles. Considérons les quatre expressions

$$26)\qquad U = \int (\Delta \Theta)^2 d\omega,$$

1) H. Helmholtz, l. c., équations (21 c).

$$(27) \qquad V = \int \left[\left(\frac{\partial \Theta'}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Theta'}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Theta'}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega,$$

$$(28) \qquad F = \int (\Delta \Omega)^2 d\omega,$$

$$(29) \qquad G = \int \left[\left(\frac{\partial \Omega'}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega'}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega'}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega,$$

où les intégrales s'étendent au milieu illimité.

En tenant compte des équations (23) et (25), et en suivant une méthode semblable à celle qui nous a fourni les égalités (8) et (10), nous trouverons

$$(30) \qquad \frac{dU}{dt} = 2 \int \Delta \Theta \Delta \Theta' d\omega,$$

$$(31) \qquad \frac{dV}{dt} = -\frac{1 + 4\pi\varepsilon}{2\pi A^2 K\varepsilon} \int \Delta \Theta \Delta \Theta' d\omega,$$

$$(32) \qquad \frac{dF}{dt} = 2 \int \Delta \Omega \Delta \Omega' d\omega,$$

$$(33) \qquad \frac{dG}{dt} = -\frac{1}{2\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi\vartheta)} \int \Delta \Omega \Delta \Omega' d\omega.$$

En raisonnant ensuite comme nous l'avons fait pour obtenir les égalités (15) et (16), nous obtiendrons les égalités

$$(34) \quad \begin{cases} \dfrac{d^2 U}{dt^2} = 2 \displaystyle\int (\Delta \Theta')^2 d\omega \\ \qquad - \dfrac{1 + 4\pi\varepsilon}{2\pi A^2 K\varepsilon} \displaystyle\int \left[\left(\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega, \end{cases}$$

$$(35) \quad \begin{cases} \dfrac{d^2 V}{dt^2} = -\dfrac{1 + 4\pi\varepsilon}{2\pi A^2 K\varepsilon} \displaystyle\int (\Delta \Theta')^2 d\omega \\ \qquad + 2 \left(\dfrac{1 + 4\pi\varepsilon}{4\pi A^2 K\varepsilon} \right)^2 \displaystyle\int \left[\left(\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Theta}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega, \end{cases}$$

$$(36) \quad \begin{cases} \dfrac{d^2 F}{dt^2} = 2 \displaystyle\int (\Delta \Omega')^2 d\omega \\ \qquad - \dfrac{1}{2\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi\vartheta)} \displaystyle\int \left[\left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega, \end{cases}$$

$$(37)\left\{\begin{aligned}\frac{d^2 G}{d t^2} = & - \frac{1}{2 \pi A^2 \varepsilon (1 + 4 \pi \vartheta)} \int (\Delta \Omega')^2 d \omega \\ & + \frac{2}{[4 \pi A^2 \varepsilon (1 + 4 \pi \vartheta)]^2} \int \left[\left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial z} \right)^2 \right] d \omega.\end{aligned}\right.$$

Ces préliminaires posés, montrons tout d'abord que le milieu ne pourrait être en équilibre stable lorsque $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ sont nuls partout, dans le cas où le coefficient de polarisation diélectrique ε aurait une valeur négative.

A cet effet, considérons l'expression

$$(38) \qquad H = G - \frac{F}{4 \pi A^2 \varepsilon (1 + 4 \pi \vartheta)},$$

expression qui ne saurait être négative lorsque ε est négatif.

Si l'équilibre du système était stable, on pourrait limiter supérieurement les valeurs absolues initiales de

$$\mathfrak{x}, \quad \mathfrak{y}, \quad \mathfrak{z}, \quad \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t}$$

de telle sorte que H ne surpasse, pour aucune valeur de t, une quantité positive P arbitrairement donnée d'avance.

D'autre part, les égalités (38), (32) et (33) donneraient

$$(39) \qquad \frac{d H}{d t} = - \frac{1}{\pi A^2 \varepsilon (1 + 4 \pi \vartheta)} \int \Delta \Omega \, \Delta \Omega' \, d \omega,$$

tandis que les égalités (38), (36) et (37) donneraient

$$(40)\left\{\begin{aligned}\frac{d^2 H}{d t^2} = & - \frac{1}{\pi A^2 \varepsilon (1 + 4 \pi \vartheta)} \int (\Delta \Omega')^2 d \omega \\ & + \frac{1}{[2 \pi A^2 \varepsilon (1 + 4 \pi \vartheta)]^2} \int \left[\left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial z} \right)^2 \right] d \omega.\end{aligned}\right.$$

Sans outrepasser les limites imposées aux valeurs absolues initiales de $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ et de leurs dérivées par rapport à t, nous pourrons toujours prendre, pour $t = 0$,

$$\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{x}, \quad \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{y}, \quad \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{z},$$

λ^2 étant une quantité indépendante de x, y, z; nous pourrons aussi faire en sorte qu'à l'instant $t = 0$, $\Delta \Omega$ ne soit pas nul dans tout le milieu; la valeur initiale de $d H / d t$ sera alors, selon l'égalité (39), sûrement positive. D'ailleurs, selon l'égalité (40), $d^2 H / d t^2$ ne sera jamais négatif. Dès lors, H croîtra au

delà de toute limite avec t et ne pourra demeurer toujours inférieur à P, conclusion incompatible avec la stabilité attribuée au milieu.

Le milieu devant être diélectrique, nous ne pourons attribuer à ε la valeur 0. *Nous sommes donc contraints de supposer désormais que ε est positif.*

Nous allons prouver maintenant que, si K était négatif, le milieu indéfini, ramené à l'état neutre, ne saurait être en équilibre stable.

Considerons, à cet effet, la fonction

$$W = V - \frac{(1 + 4\pi\varepsilon)\, U}{4\pi A^2 K \varepsilon} \tag{41}$$

qui, en vertu des égalités (26) et (27), ne peut jamais être négative si l'on suppose ε positif et K négatif.

Si le milieu était en équilibre stable, on pourrait limiter supérieurement les valeurs absolues initiales de

$$\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}, \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}, \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t}, \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t}$$

de telle sorte que W demeure, quelque soit t, inférieur à une limite positive arbitrairement choisie P.

D'ailleurs les égalités (30), (31) et (41) donneraient

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{1 + 4\pi\varepsilon}{\pi A^2 K \varepsilon} \int \Delta\Theta\, \Delta\Theta'\, d\omega, \tag{42}$$

tandis que les égalités (34), (35) et (41) donneraient

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d^2 W}{dt^2} &= -\frac{1 + 4\pi\varepsilon}{\pi A^2 K \varepsilon} \int (\Delta\Theta')^2\, d\omega \\ &+ \left(\frac{1 + 4\pi\varepsilon}{2\pi A^2 K \varepsilon}\right)^2 \int \left[\left(\frac{\partial \Delta\Theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta\Theta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta\Theta}{\partial z}\right)^2\right] d\omega. \end{aligned}\right. \tag{43}$$

A l'instant $t = 0$, nous pourrons toujours prendre

$$\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{x}, \quad \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{y}, \quad \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{z},$$

λ^2 étant indépendant de x, y, z, et faire en sorte que $\Delta\Theta$ ne soit pas nul dans tout le milieu; alors, selon l'égalité (42), la valeur initiale de dW/dt sera sûrement positive.

D'autre part, selon l'égalité (43), $d^2 W/dt^2$ ne sera négatif pour aucune valeur de t.

W croîtra donc au delà de toute limite avec t; il ne pourra demeurer toujours inférieur à P et l'équilibre du système ne pourra être stable.

Le Théorème énoncé est ainsi démontré pour tous les milieux diélectriques dénués de conductibilité.

§ 3. Milieu à la fois conducteur et diélectrique.

Supposons maintenant que la résistance électrique $\varkappa$ du milieu ne soit pas infinie et qu'en même temps, le coefficient de polarisation diélectrique ε ne soit pas égal à 0; provisoirement, nous laisserons indéterminé le signe de ce dernier coefficient.

Désignons par X, Y, Z les composantes du champ électrique total; les méthodes de Helmholtz montrent sans peine que X, Y, Z vérifient les trois équations suivantes:

$$(44)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial^3 X}{\partial t^3} - \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi \vartheta)} \frac{\partial}{\partial t} \Delta X + \frac{1}{\varepsilon \varkappa} \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} \\ &\qquad - \frac{(1 + 4\pi \varepsilon)(1 + 4\pi \vartheta) - K}{4\pi A^2 \varepsilon K (1 + 4\pi \vartheta)} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x \partial t} - \frac{1}{A^2 \varepsilon K \varkappa} \frac{\partial \Theta}{\partial x} = 0, \\ &\frac{\partial^3 Y}{\partial t^3} - \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi \vartheta)} \frac{\partial}{\partial t} \Delta Y + \frac{1}{\varepsilon \varkappa} \frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} \\ &\qquad - \frac{(1 + 4\pi \varepsilon)(1 + 4\pi \vartheta) - K}{4\pi A^2 \varepsilon K (1 + 4\pi \vartheta)} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y \partial t} - \frac{1}{A^2 \varepsilon K \varkappa} \frac{\partial \Theta}{\partial x} = 0, \\ &\frac{\partial^3 Z}{\partial t^3} - \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi \vartheta)} \frac{\partial}{\partial t} \Delta Z + \frac{1}{\varepsilon \varkappa} \frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} \\ &\qquad - \frac{(1 + 4\pi \varepsilon)(1 + 4\pi \vartheta) - K}{4\pi A^2 \varepsilon K (1 + 4\pi \vartheta)} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z \partial t} - \frac{1}{A^2 \varepsilon K \varkappa} \frac{\partial \Theta}{\partial z} = 0, \end{aligned} \right.$$

équations dans lesquelles on a posé

$$(45)\qquad \Theta = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}.$$

Cette quantité Θ vérifie, en tout point du milieu, l'égalité suivante:

$$(46)\qquad \frac{\partial^3 \Theta}{\partial t^3} = \frac{1 + 4\pi \varepsilon}{4\pi A^2 \varepsilon K} \frac{\partial \Delta \Theta}{\partial t} + \frac{1}{A^2 \varepsilon K \varkappa} \Delta \Theta - \frac{1}{\varepsilon \varkappa} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2},$$

tandis que chacune des trois expressions

$$(47)\quad \Omega_1 = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}, \qquad \Omega_2 = \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}, \qquad \Omega_3 = \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y},$$

vérifie, en tout point du milieu, l'équation

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial t^2} = \frac{1}{4\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi \vartheta)} \Delta \Omega - \frac{1}{\varepsilon \varkappa} \frac{\partial \Omega}{\partial t}. \tag{48}$$

Supposons que les quantités X, Y, Z et leurs dérivées de tous ordres par rapport à t s'annulent à l'infini de la même manière qu'une fonction potentielle.

Considérons, tout d'abord, les deux expressions

$$F = \int (\Delta \Omega)^2 \, d\omega, \tag{49}$$

$$G = \int \left[\left(\frac{\partial \Omega'}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega'}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega'}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega, \tag{50}$$

où les intégrales s'étendent à l'espace illimité; en faisant usage de l'équation (48) et en suivant la méthode qui nous a donné les équations (8) et (10), nous trouverons

$$\frac{dF}{dt} = 2 \int \Delta \Omega \, \Delta \Omega' \, d\omega, \tag{51}$$

$$\tag{52} \left\{ \begin{aligned} \frac{dG}{dt} = &- \frac{1}{2\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi \vartheta)} \int \Delta \Omega \, \Delta \Omega' \, d\omega \\ &+ \frac{2}{\varepsilon \varkappa} \int \left[\left(\frac{\partial \Omega'}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega'}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega'}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega. \end{aligned} \right.$$

Un raisonnement semblable à celui qui nous a donné les égalités (15) et (16) nous fournit ensuite les égalités

$$\tag{53} \left\{ \begin{aligned} \frac{d^2 F}{dt} = 2 &\int (\Delta \Omega')^2 \, d\omega \\ &- \frac{1}{2\pi A^2 \varepsilon (1 + 4\pi \vartheta)} \int \left[\left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial y} \right)^2 \right. \\ &\qquad\qquad \left. + \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial z} \right)^2 \right] d\omega \\ &- \frac{2}{\varepsilon \varkappa} \int \left(\frac{\partial \Delta \Omega}{\partial x} \frac{\partial \Omega'}{\partial x} + \frac{\partial \Delta \Omega}{\partial y} \frac{\partial \Omega'}{\partial y} + \frac{\partial \Delta \Omega}{\partial z} \frac{\partial \Omega'}{\partial z} \right) d\omega, \end{aligned} \right.$$

$$(54)\begin{cases} \dfrac{d^2 G}{dt^2} = -\dfrac{1}{2\pi A^2 \varepsilon(1+4\pi\vartheta)}\displaystyle\int (\Delta\Omega')^2 d\omega \\ \quad + \dfrac{2}{[4\pi A^2 \varepsilon(1+4\pi\vartheta)]^2}\displaystyle\int\left[\left(\frac{\partial\Delta\Omega}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Delta\Omega}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Delta\Omega}{\partial z}\right)^2\right] d\omega \\ \quad + \dfrac{6}{4\pi A^2\varepsilon(1+4\pi\vartheta)}\dfrac{1}{\varepsilon\varkappa}\displaystyle\int\left(\frac{\partial\Delta\Omega}{\partial x}\frac{\partial\Omega'}{\partial x} + \frac{\partial\Delta\Omega}{\partial y}\frac{\partial\Omega'}{\partial y} + \frac{\partial\Delta\Omega}{\partial z}\frac{\partial\Omega'}{\partial z}\right) d\omega \\ \quad + \dfrac{4}{\varepsilon^2\varkappa^2}\displaystyle\int\left[\left(\frac{\partial\Omega'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Omega'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Omega'}{\partial z}\right)^2\right] d\omega. \end{cases}$$

Ces formules vont nous permettre d'établir le Théorème suivant:

Si ε était négatif, le milieu, entièrement à l'état neutre, ne serait pas en équilibre stable.

Considérons, en effet, l'expression

$$(55)\begin{cases} H = G - \dfrac{F}{4\pi A^2\varepsilon(1+4\pi\vartheta)} \\ \quad = \displaystyle\int\left[\left(\frac{\partial\Omega'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Omega'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Omega'}{\partial z}\right)^2\right] d\omega \\ \quad - \dfrac{1}{4\pi A^2\varepsilon(1+4\pi\vartheta)}\displaystyle\int(\Delta\Omega)^2 d\omega. \end{cases}$$

Si ε est négatif, cette expression ne peut jamais être négative. Si l'on observe, d'autre part, que l'on a

$$(56)\quad \begin{cases} X = \dfrac{\mathfrak{x}}{\varepsilon}, & Y = \dfrac{\mathfrak{y}}{\varepsilon}, & Z = \dfrac{\mathfrak{z}}{\varepsilon}, \\ X = \varkappa u, & Y = \varkappa v, & Z = \varkappa w, \end{cases}$$

on voit que la stabilité du système exigerait que l'on pût limiter les valeurs absolues initiales de $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$, u, v, w et de leurs dérivées par rapport à t, de telle sorte que, quel que soit t, H demeurât inférieur à une limite positive arbitrairement fixée d'avance P.

Or les égalités (55), (51), (52) donnent

$$(57) \quad \begin{cases} \dfrac{dH}{dt} = -\dfrac{1}{\pi A^2 \varepsilon(1+4\pi\vartheta)} \displaystyle\int \Delta\Omega\, \Delta\Omega'\, d\omega \\ \qquad + \dfrac{2}{\varepsilon x} \displaystyle\int \left[\left(\dfrac{\partial \Omega'}{\partial x}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial \Omega'}{\partial y}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial \Omega'}{\partial z}\right)^2 \right] d\omega, \end{cases}$$

tandis que les égalités (55), (53) et (54) donnent

$$(58) \quad \begin{cases} \dfrac{d^2 H}{dt^2} = -\dfrac{1}{4\pi A^2 \varepsilon(1+4\pi\vartheta)} \displaystyle\int (\Delta\Omega')^2\, d\omega \\ \qquad + 4 \displaystyle\int \left\{ \left[\dfrac{1}{4\pi A^2 \varepsilon(1+4\pi\vartheta)} \dfrac{\partial \Delta\Omega}{\partial x} + \dfrac{1}{\varepsilon x} \dfrac{\partial \Omega'}{\partial x} \right]^2 \right. \\ \qquad + \left[\dfrac{1}{4\pi A^2 \varepsilon(1+4\pi\vartheta)} \dfrac{\partial \Delta\Omega}{\partial y} + \dfrac{1}{\varepsilon x} \dfrac{\partial \Omega'}{\partial y} \right]^2 \\ \qquad + \left. \left[\dfrac{1}{4\pi A^2 \varepsilon(1+4\pi\vartheta)} \dfrac{\partial \Delta\Omega}{\partial z} + \dfrac{1}{\varepsilon x} \dfrac{\partial \Omega'}{\partial z} \right]^2 \right\} d\omega. \end{cases}$$

Sans transgresser les limites imposées aux valeurs absolues initiales de $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$, nous pourons faire que, pour $t = 0$, $\Delta\Omega$ ne soit pas nul en tout point du milieu; nous pourrons, en outre, prendre, à ce même instant,

$$\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{x}, \qquad \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{y}, \qquad \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t} = \lambda^2 \mathfrak{z},$$

λ^2 étant une quantité indépendante de x, y, z; nous avons alors trois égalités qui entrainent

$$\Omega' = \lambda^2 \Omega, \qquad \Delta\Omega' = \lambda^2 \Delta\Omega.$$

Selon l'égalité (57), la valeur initiale de dH/dt sera sûrement positive.

Selon l'égalité (58), d^2H/dt^2 ne peut être que positif ou nul, si ε est négatif.

Donc, dans le cas où ε est négatif, H croîtra au delà de toute limite avec t, tandis que la stabilité du milieu exigerait que cette quantité ne surpassât pas P.

Le Théorème énoncé est donc démontré.

Bordeaux, 4. Juin 1903.

(Eingegangen 9. Juni 1903.)

4. Notiz über die Vergleichung des Meters mit der Wellenlänge des Lichtes.

Von O. Chwolson in St. Petersburg.

Ich möchte mir erlauben, einer kurzen Notiz zu der bekannten schönen Arbeit Michelsons ein paar Worte über den Genauigkeitsgrad physikalischer Messungen vorauszuschicken.

Es sei x der wahre, mathematisch absolut genaue Zahlenwert einer zu messenden physikalischen Größe. Eine mehr oder minder große Anzahl von Ursachen, die wir *Faktoren* nennen wollen, üben während der Messung einen solchen Einfluß aus, daß wir direkt, d. h. vor Einführung der sogenannten Korrektionen, statt der gesuchten Zahl x eine andere Zahl x_0 erhalten. Die wahre Kunst des Experimentators besteht darin, von dem gefundenen x_0 zu einer solchen Größe x' überzugehen, welche dem gesuchten x möglichst nahe kommt. Zu diesem Zwecke müssen jene Faktoren aufgesucht und ihr Einfluß auf das Resultat der Messung bestimmt werden. Den auf diese Weise erreichten Genauigkeitsgrad können wir ausdrücken, indem wir sagen, daß die gesuchte Größe genau bestimmt sei bis auf ein n-tel ihres Wertes, oder daß der Fehler sicher ein n-tel dieses Wertes nicht übersteigt; in Zeichen hätten wir

$$\pm \frac{x' - x}{x} < \frac{1}{n}.$$

Es ist jedoch mehr üblich, die erreichte Genauigkeit durch die letzte noch sichere Dezimalstelle zu charakterisieren, d. h. statt jenes n eine Potenz der Zahl 10 anzugeben. Wir setzen daher

$$\pm \frac{x' - x}{x} < 10^{-n},$$

wo also jetzt diese Zahl n den Genauigkeitsgrad der Messung charakterisiert.

Die Faktoren, welche während der Messung eine Rolle spielen, lassen sich in Gruppen teilen, von denen wir folgende drei *ausschließen* wollen:

a) Unmöglichkeit, die bei der Messung vorkommenden „Ablesungen“ am Instrument mit absoluter Genauigkeit auszuführen.

b) Subjektive oder „persönliche“ Fehler, die in den physiologischen oder psychologischen Eigenschaften des Experimentators begründet sind und eine gleichmäßig bestimmte Richtung besitzen.

Kurz gesagt, wir setzen voraus, daß der vom Instrument angegebene Zahlenwert mit *absoluter* Genauigkeit gefunden werden kann. Durch Häufung der Beobachtungen, Wechsel der Richtung etc. lassen sich ja die direkten Ablesungsfehler in vielen Fällen tatsächlich beliebig verkleinern.

c) Fehler in den benutzten Grundmaßen wollen wir ebenfalls als nicht vorhanden annehmen. Ein z. B. als Ohm angegebener Widerstand oder eine als Kilogramm angegebene Masse sollen also wirklich diesen Einheiten entsprechen, wenn der als Bedingung angegebene physikalische Zustand vorhanden ist. Dagegen gehören die bei anderen physikalischen Zuständen eintretenden Änderungen der Maße zu der zweiten, wohl zu beachtenden Gruppe von Faktoren, die wir gleich anführen wollen, da es sich dann um einen äußeren Einfluß auf das Meßinstrument handelt. Zu derselben Gruppe von Faktoren gehören auch Fehler in der Bestimmung des gegenseitigen Verhältnisses der einzelnen Stücke eines „Satzes“ von Maßen, also etwa der einzelnen Widerstände eines Rheostaten, der Stücke eines Gewichtssatzes, der Teilungen einer Geraden oder eines Kreises etc., denn hier handelt es sich um Faktoren, die von den Eigenschaften des Meßinstrumentes abhängen.

Indem wir also die Gruppen a, b und c als nicht vorhanden annehmen, sollen weiterhin als „Faktoren“ nur die folgenden zwei Gruppen bezeichnet werden:

1. Physikalische Ursachen, die den Zahlenwert x der zu messenden Größe modifizieren, z. B. bei einer Wägung der Einfluß der umgebenden Luft, elektrischer oder magnetischer Kräfte etc.

2. Faktoren, die von den Eigenschaften des Meßinstrumentes abhängen, und zwar erstens von Unvollkommenheiten der inneren Einrichtung desselben, zweitens von physikalischen Einflüssen auf diese oder jene Teile des Instrumentes.

Diese zwei Gruppen von Faktoren sind es vor allen, auf die es ankommt, wenn die Korrektionen eingeführt werden, um von der direkt erhaltenen Zahl x_0 zu einer dem x möglichst nahen Zahl x' zu gelangen.

Jedem Faktor entspricht eine gewisse Zahl n, d. h. eine Dezimalstelle, bei welcher dieser Faktor fühlbar wird; soll also der Genauigkeitsgrad n erreicht werden, so muß der Einfluß des betreffenden Faktors untersucht und eliminiert werden. Umgekehrt entsprechen jedem n eine gewisse Anzahl m von Faktoren. Wir können also setzen

$$m = f(n);$$

die Anzahl der fühlbaren, also zu untersuchenden Faktoren ist bei jeder Messung eine von der Art der letzteren abhängige Funktion des zu erreichenden Genauigkeitsgrades n. Bei kleinem n ($= 1$ oder 2) kann bei einigen Messungen $m = 0$ sein, d. h. wir können $x_0 = x'$ setzen. Mit wachsendem n wächst auch m.

Vielleicht bietet einiges Interesse die Frage, welchen Wert m erreicht, wenn $n = \infty$ gesetzt wird, d. h. wie groß wohl die Anzahl der Faktoren sein müßte, wenn man absolute Genauigkeit erreichen wollte, wobei letztere in dem oben genau definierten Sinne zu verstehen ist, d. h. also bei Nichtberücksichtigung der unter a, b und c angeführten Umstände. Es erscheint doch wohl als wahrscheinlicher, daß für $n = \infty$ die Zahl m in allen Fällen endlich bleibt.

Praktisch würden wir es aber bei $n = \infty$ stets mit einer unendlichen Anzahl von Faktoren zu tun haben und zwar aus folgendem Grunde. Es habe zuerst n einen endlichen Wert, dem die Anzahl m von Faktoren entspricht. Jeder dieser Faktoren muß mit einem gewissen Genauigkeitsgrad n_1 bestimmt werden, der sich auf bekannte Weise bei gegebenem n für jeden Faktor berechnen läßt, wobei wohl stets $n_1 < n$ sein wird. Um die Genauigkeit n_1 zu erreichen, muß eine gewisse Anzahl m_1 von Faktoren mit einer Genauigkeit n_2 gemessen

werden, wobei wiederum $n_2 < n_1$ ist etc. Wir gelangen auf diese Weise, oft sogar sehr schnell, zu so kleinen Werten von n_i, daß ihnen $m_i = 0$ entspricht. Die Gesamtzahl aller zu berücksichtigenden Faktoren bleibt also eine endliche. Ist dagegen $n = \infty$, so müssen offenbar alle $n_i = \infty$ sein und wir hätten niemals $m_i = 0$; die Anzahl der Faktoren wird unendlich groß. Dabei würden wir wahrscheinlich auf zahlreiche circuli vitiosi stoßen, indem sich unter den Faktoren m_i solche finden werden, welche bereits früher für ein kleineres i aufgetreten waren.

Bei den allermeisten Messungen ist ein hohes n nicht zu erreichen, weil sich nicht alle Faktoren m_i mit den notwendigen Genauigkeitsgraden n_i bestimmen lassen.

Will man bei einer Messung einen gewissen Genauigkeitsgrad n erreichen, so wird man selbstverständlich alle *bekannten*, d. h. bei dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft bereits entdeckten Faktoren in Betracht ziehen. Je größer aber n sein soll, um so größer ist die Möglichkeit, daß *unbekannte*, überhaupt noch nicht entdeckte Faktoren auf die betreffende Dezimalstelle einen Einfluß haben, um so berechtigter wird der Zweifel sein, ob wohl der angegebene Genauigkeitsgrad n auch wirklich erreicht ist. Gerade die letzte Zeit hat uns ja hierin manche Überraschung gebracht. So hat die Entdeckung der Radioaktivität uns ein Pförtchen geöffnet in ein neues Gebiet von Erscheinungen, dessen Umfang und Bedeutung sich vorläufig auch nicht annähernd schätzen lassen. Ein anderes Beispiel bietet die in letzter Zeit erörterte Möglichkeit, daß die linearen Dimensionen der Körper von dem Winkel abhängen, den sie mit der Bewegungsrichtung im Raume bilden. Hierher gehört auch die bis jetzt unerledigte Frage, ob das Gewicht eines Körpers gleich ist der Summe der Gewichte seiner Teile und manches andere.

Ich möchte mir erlauben, an einem Beispiel auf das mögliche Vorhandensein eines bisher unbeachteten Faktors hinzuweisen. Es handelt sich um Michelsons Vergleich des Meters mit den Wellenlängen von drei Kadmiumlinien.

Die rein *experimentelle* Seite dieser Arbeit lassen wir unberührt. Wir wollen annehmen, daß die rote Linie absolut homogen sei, was ja nach den neuesten Untersuchungen von

Lummer nicht der Fall ist. Wir wollen ferner annehmen, es seien *alle* Faktoren, und zwar mit solcher Genauigkeit bestimmt, daß man die Länge des Meters in Wellenlängen λ der roten Kadmiumlinie bis auf 0,2 μ als festgelegt betrachten darf; dies würde etwa 0,33 λ entsprechen. In Wirklichkeit dürfte die Genauigkeit eine 4—5 mal geringere gewesen sein. Wir nehmen aber an, es sei derjenige Genauigkeitsgrad erreicht worden, welcher gegenwärtig bei der Vergleichung der internationalen Meterstäbe erreicht wird und dieser ist eben gleich 0,2 μ.

Unsere Bemerkung bezieht sich auf die *ideelle* Seite jener Arbeit: es sollte durch den Vergleich des Meters mit dem λ die Länge des Meters *für immer* festgelegt werden, so daß man säkulare Änderungen in der Länge der Metermaße durch neue Vergleiche mit demselben λ entdecken oder im Falle eines Verlustes der Urstäbe die Länge des Meters von neuem herstellen könnte. Soweit die bis jetzt bekannten Faktoren in Frage kommen, könnte man behaupten, daß der Vergleich des Meters mit λ wirklich diese große Bedeutung hat, auf welche ja so häufig hingewiesen wurde. Es scheint aber, daß bei näherer Betrachtung doch einige Zweifel entstehen können.

Die mit der Zeit vielleicht sich ändernde Länge der Urstäbe wird ein für allemal mit der Wellenlänge λ verglichen. Wer bürgt aber dafür, daß λ eine *in Raum und Zeit* unveränderliche Größe ist? λ hängt ab von der Schwingungszahl N und von der Lichtgeschwindigkeit v. Wir haben vielleicht genügenden Grund zur Annahme, daß N unverändert bleibt. Dagegen könnte v wohl eine *in Raum und Zeit* veränderliche Größe sein.

Da es gleichgültig ist, welche Anschauungen wir unseren Betrachtungen zugrunde legen, so wollen wir beispielsweise annehmen, daß v von der „Dichte“ d des Äthers abhängt. Diese Dichte könnte nun sowohl im Raum als auch in der Zeit veränderlich sein.

I. Nach Jahrhunderten wird sich unser Sonnensystem an einem anderen Punkte des Raumes befinden, als jetzt. Es ist nicht bewiesen, daß der Äther homogen ist, und an dem neuen Ort könnte die Dichte desselben eine andere sein, als an dem Punkt, wo wir uns jetzt befinden. Eine Änderung der Licht-

geschwindigkeit um $2 . 10^{-7}$ ihres Wertes (entsprechend 0,2 μ), d. h. um nur *60 m in der Sekunde,* würde einen Vergleich des Meters mit λ, welcher ebenso genau wäre, wie die gegenwärtigen Vergleiche der Meterstäbe unter einander, illusorisch machen. Eine Änderung von v um etwa 250 m würde die von Michelson erreichte Genauigkeit zunichte machen. Im nichthomogenen Äther müßten die Lichtstrahlen krummlinig sein. Wo aber wäre der Beweis, daß sie in Wirklichkeit geradlinig sind?

II. Die Eigenschaften des Äthers könnten auch Funktionen der Zeit sein. In der unserer Beobachtung zugänglichen Welt erblicken wir überall Veränderung, teils einseitige, teils pulsierende. Sollte der Äther allein eine Ausnahme bilden und in starrer Unveränderlichkeit verharren? Vielleicht sind die Eigenschaften des Äthers ebenfalls langsamen einseitigen Änderungen oder periodischen Pulsationen unterworfen. Sollte sich dabei die 300 Millionen Meter betragende Lichtgeschwindigkeit in 200 Jahren nicht um 60 m ändern können?

Geschieht dies, so würde das Problem der Vergleichung des Meters mit der Wellenlänge eines bestimmten Lichtstrahles seine interessanteste Seite verlieren. Weit entfernt, das hier Dargelegte behaupten oder auch nur verteidigen zu wollen, habe ich nur die Absicht, zum Nachdenken über diese Frage anzuregen. Die Welt als Ganzes ist unserem Intellekt unzugänglich; Endlichkeit und Unendlichkeit des Raumes sind uns in gleichem Maße unfaßbar, denn wir „begreifen“ nur *den* Raum, dem wir „gleichen“: endlich und dreidimensional. Die bekannte Idee von dem in sich selbst geschlossenen Raum, der ein Gebilde von höherer Dimension begrenzt, würde die Möglichkeit innerer Änderungen, vielleicht unter dem Einfluß (Druck?) jenes Gebildes, gewiss nicht ausschließen.

Der große Meister, dem auch diese Zeilen huldigen möchten, hat einst den Gedanken ausgesprochen, daß es in der Welt vielleicht Stellen gibt, wo die Entropie nicht wächst, sondern abnimmt. Im Vergleich mit diesem gewaltigen Gedanken dürfte das hier Dargelegte wohl nicht als zu kühn erscheinen.

St. Petersburg, Juni 1903.

(Eingegangen 14. Juni 1903.)

5. Über die liniengeometrische Darstellung der Trägheitsmomente eines starren Körpers.

Von **Konrad Zindler** in Innsbruck.

Eine Strecke AB, von der ihre Länge l, die Gerade g, auf der sie liegt (der „Träger") und die Reihenfolge A, B ihrer Endpunkte in Betracht kommen, heißt ein *Stab*; ein solcher hat also die Beweglichkeit einer Kraft an einem starren Körper. Wenn x_0, y_0, z_0 und x, y, z die rechtwinkligen Zeiger (Koordinaten) bez. von A und B oder von zwei anderen Punkten auf g sind, die den Abstand l haben, so ist der Stab durch seine sechs Zeiger

$$(1)\qquad \begin{cases} p_1 = x - x_0, & p_4 = y_0 z - z_0 y, \\ p_2 = y - y_0, & p_5 = z_0 x - x_0 z, \\ p_3 = z - z_0, & p_6 = x_0 y - y_0 x, \end{cases}$$

welche die Bedingung

$$(2)\qquad \sum_1^3 p_n p_{n+3} = 0$$

erfüllen, eindeutig bestimmt. Deutet man den Stab als eine Kraft, so sind bekanntlich p_4, p_5, p_6 die Komponenten ihres Drehmomentes in bezug auf den Ursprung des Zeigersystems. Die Größen p kann man, wenn man nur ihre Verhältnisse in Betracht zieht, auch als Zeiger des Trägers („Linienzeiger") auffassen. Eine (nichthomogene) Gleichung

$$(3)\qquad \Phi(p_1, \ldots p_6) = 0$$

sondert zusammen mit (2) eine vierfache Mannigfaltigkeit von Stäben, einen „*Stabwald*" aus. Anderseits kann man auf jeder Achse eines starren Körpers einen Stab auftragen, der vom zugehörigen Trägheitsmoment abhängt (z. B. ihm gleich ist) und erhält so ebenfalls einen Stabwald W. Es liegt nun nahe, die Darstellung von W durch eine „Stabgleichung", d. i. eine

Gleichung von der Form (3) zu suchen; dann wären die Trägheitsverhältnisse des starren Körpers durch eine *einzige* Gleichung dargestellt:

Es sei a eine beliebige Drehungsachse, T das zugehörige Trägheitsmoment des starren Körpers K von der Masse M; a' die parallele Achse durch den Schwerpunkt S von K, und T' das zugehörige Trägheitsmoment; d der Abstand der beiden Achsen. Dann ist

$$T = T' + Md^2. \tag{4}$$

Ferner seien A, B, C die Trägheitsmomente für die Hauptträgheitsachsen des Schwerpunktes, die wir als Zeigerachsen nehmen und α, β, γ die Richtungskosinus von a'; dann ist[1])

$$T' = A\alpha^2 + B\beta^2 + C\gamma^2. \tag{5}$$

Endlich erhält man

$$l^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2, \tag{6}$$

$$\alpha = \frac{p_1}{l}, \qquad \beta = \frac{p_2}{l}, \qquad \gamma = \frac{p_3}{l}, \tag{7}$$

$$d^2 = \frac{p_4^2 + p_5^2 + p_6^2}{l^2}.^{2)} \tag{8}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (4) bis (8) kann man das Trägheitsmoment um eine beliebige Achse als Funktion der Linienzeiger dieser Achse ausdrücken:

$$T = \frac{Ap_1^2 + Bp_2^2 + Cp_3^2 + M(p_4^2 + p_5^2 + p_6^2)}{l^2}. \tag{9}$$

Trägt man auf ihr die Strecke $l = T$ auf, so wird wegen (6) und (9) die Gleichung des Stabwaldes vom sechsten Grade:

$$(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)^3 = [Ap_1^2 + Bp_2^2 + Cp_3^2 + M(p_4^2 + p_5^2 + p_6^2)]^2.$$

Einfacher wird es schon, wenn man $l = \sqrt{T}$ wählt, wodurch man zu einem Stabwald vierten Grades kommt. Aber zum einfachsten Ergebnis führt die Annahme

$$l = \frac{1}{\sqrt{T}},$$

die der Verwendung Poinsotscher Trägheitsellipsoide entspricht:

1) Vgl. z. B. Routh, Dynamik 1. § 15.
2) Vgl. K. Zindler, Liniengeometrie 1. § 33.

(10) $$Ap_1^2 + Bp_2^2 + Cp_3^2 + M(p_4^2 + p_5^2 + p_6^2) = 1.$$

Indem man hier für die p die Ausdrücke (1) einführt, kann man für einen beliebigen Punkt x_0, y_0, z_0 die Gleichung des zugehörigen Trägheitsellipsoides hinschreiben.

Als Anwendung leiten wir die schon bekannte Gleichung[1]) des Komplexes der Hauptträgheitsachsen auf kürzestem Wege ab: Legt man in der Gleichung (9) dem T einen bestimmten Wert bei, so erhält man die Gleichung des Komplexes der Achsen eines bestimmten Trägheitsmomentes (kürzer: *„einen Komplex konstanten Trägheitsmomentes“):*

(11) $$(A-T)p_1^2 + (B-T)p_2^2 + (C-T)p_3^2 + M(p_4^2 + p_5^2 + p_6^2) = 0.$$

Durch jeden Punkt P_0 des Raumes geht hiervon ein „Kegel konstanten Trägheitsmomentes“, von dem man eine Leitkurve auch erhält, indem man das Trägheitsellipsoid von P_0 mit der konzentrischen Kugel vom Halbmesser $1/\sqrt{T}$ zum Schnitt bringt, wodurch ein sphärischer Kegelschnitt entsteht. Stimmt der Durchmesser der Kugel mit einer Hauptachse des Ellipsoids überein, so steht dieses mit der Kugel in doppelter Berührung und der Kegel zerfällt in ein Ebenenpaar (nur für die mittlere Achse reell), dessen Ebenen sich in der betreffenden Achse schneiden. Nun sind für einen quadratischen Komplex die Schnittlinien der zerfallenden Kegel zugleich die singulären Linien des Komplexes[2]); also: *Die Hauptträgheitsachsen sind zugleich die singulären Linien der Komplexe konstanten Trägheitsmomentes.*

Wir werden also alle Hauptträgheitsachsen finden, wenn wir für alle Werte T die singulären Linien der Komplexe (11) suchen. Für einen Komplex

(12) $$F(p_1, \dots p_6) = 0,$$

wo F eine homogene Funktion ist, sind die singulären Linien die gemeinsamen Linien von (12) und von

(13) $$\sum_1^3 \frac{\partial F}{\partial p_n} \cdot \frac{\partial F}{\partial p_{n+3}} = 0.$$ [3])

---

1) Staude, Leipz. Ber. 1899.

2) Vgl. z. B. Plücker, Neue Geom. des Raumes. p. 307. 1869.

3) Vgl. z. B. Salmon-Fiedler, Analyt. Geometrie des Raumes. 2. Art. 362 f.

Enthält die Gleichung (12) einen Parameter T, so findet man den Komplex der singulären Linien der ∞^1 Komplexe (12) durch Elimination von T aus (12) und (13). In unserem Falle verschwindet aber das T aus der Gleichung (13) wegen der Beziehung (2) von selbst und wir erhalten, indem wir (13) auf (11) anwenden:

$$(14) \qquad A p_1 p_4 + B p_2 p_5 + C p_3 p_6 = 0$$

als Gleichung des Komplexes der Hauptträgheitsachsen. Dieser ist bekanntlich ein tetraedraler Komplex und identisch mit dem System der sämtlichen Normalen aller konfokalen Flächen:

$$\frac{x^2}{A-\lambda} + \frac{y^2}{B-\lambda} + \frac{z^2}{C-\lambda} = 1.$$ [1]

Hieraus kann man eine anschauliche Vorstellung von der Verteilung der Hauptträgheitsachsen im Raume gewinnen.

Innsbruck, 13. Juni 1903.

---

1) Man vergleiche hierüber Clebsch-Lindemann, Geom. II, 1. p. 287. In der Tat erhält man aus den dortigen Gleichungen (33) vermöge der Beziehung (2) die Gleichung (14) bis auf die Bezeichnung.

(Eingegangen 14. Juni 1903.)

6. Zur Temperaturbestimmung strahlender Gase.

Von **H. Kayser** in Bonn.

Durch das Gesetz, welches von Stefan empirisch gefunden, dann von Boltzmann auf feste theoretische Grundlage gestellt wurde, sind wir in den Stand gesetzt, aus der Gesamtstrahlung eines festen Körpers seine Temperatur mit ziemlicher Annäherung zu ermitteln. Dasselbe Ziel läßt sich in vielleicht noch genauerer Weise durch die Folgerungen aus dem Wienschen oder Planckschen Strahlungsgesetz erreichen. Für die Strahlung der Gase hingegen fehlt eine ähnliche Handhabe vollständig, ja wir wissen in vielen Fällen nicht einmal, ob die Strahlung irgend etwas mit der Temperatur zu tun habe: die Bewegung der emittierenden Teilchen, der Elektronen gemäß der Untersuchung des Zeemanphänomens, kann hervorgerufen werden ganz unabhängig von einer Bewegung des Atoms, zu dem sie gehören, und vollends von einer Bewegung des Moleküls. Ich bin indessen der Meinung, daß in vielen Fällen die Strahlung der Gase auch eine Folge von Molekularbewegung, d. h. von hoher Temperatur ist; ich kann mir z. B. nicht recht vorstellen, auf welche andere Art die Strahlung der Himmelskörper zustande kommen sollte. Für die Fragen der Astrophysik ebenso wie für die der Spektroskopie ist es daher von ganz fundamentaler Wichtigkeit, die Temperatur der emittierenden Gase bestimmen zu können.

Bei der so vielfach erkannten Kontinuität der Erscheinungen bei den verschiedenen Aggregatzuständen wird es nicht übermäßig gewagt erscheinen, anzunehmen, daß ein Hauptergebnis bei den festen Körpern, daß nämlich das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen rücke, auch für die Gase gelte, wenn auch nur in dem Sinne, daß überhaupt ein Rücken stattfindet, wenn auch nicht nach demselben Gesetze. Eine erste Bestätigung könnte man darin sehen,

daß beim Übergang von der Bunsenflamme zum Knallgas und zur Bogenlampe das Spektrum immer weiter ins Ultraviolett reicht. Allein eine genauere Betrachtung zeigt, daß gleichzeitig ganz regellos auch sehr lange Wellen an Intensität erheblich zunehmen, kürzere abnehmen, daß also jedenfalls für alle Linien eines Spektrums das Gesetz nicht gelten kann. Eine Erklärung dafür ist nicht schwierig: wir müssen ja annehmen — schon die verschiedenartige Zerlegung der Linien im Magnetfeld zwingt dazu — daß in jedem leuchtenden Dampfe eine ganze Anzahl verschiedenartiger emittierender Teilchen vorhanden sei. Mit der Temperatur und wachsender Dissoziation wird die Anzahl jeder Art variieren, und da die Helligkeit einer Linie im Spektrum sowohl von der Emission jedes Teilchens als auch von der Zahl der emittierenden Teilchen abhängt, können scheinbar ganz regellose Intensitätsänderungen auftreten.

Diese Überlegung zeigt aber gleichzeitig, in welcher Richtung die Untersuchung sich zu bewegen hat: wir dürfen nur Linien eines Teilchens ins Auge fassen. Es scheint ziemlich zweifellos, daß die Linien einer Linienserie demselben Teilchen ihren Ursprung verdanken; ich brauche nur an die identische Zerlegung im Magnetfeld zu erinnern. Somit muß die Fragestellung lauten: verschiebt sich in einer Linienserie das Intensitätsmaximum mit steigender Temperatur, oder anders gesagt: wächst die Intensität der kürzeren Wellen stärker, als die der längeren? Wenn diese Frage bejaht werden kann, wie wir sehen werden, so tritt die zweite hinzu: folgt die Verschiebung dem gleichen Gesetz, welches für feste Körper gilt? Diese Frage läßt sich leider vorläufig nicht beantworten, da wir nicht imstande sind die Temperatur leuchtender Gase zu ermitteln. Man kann dann den umgekehrten Weg einschlagen, nämlich annehmen, das Gesetz gelte auch für Gase, und aus der Verschiebung die Temperatur berechnen. Kommt man dann zu einigermaßen plausiblen Werten, so ist für den ersten Anfang schon viel gewonnen.

Ich habe vor kurzem Messungen an Serien des H, He, Li durch Hrn. Langenbach veranlaßt. Dieselben werden wenig genau sein, denn leider läßt sich die Energie in den einzelnen Linien nicht direkt ermitteln, sondern nur die Helligkeit photo-

metrisch messen. Das geschah mit einem Glanschen Spektralphotometer durch Vergleich mit einer konstant gehaltenen Glühlampe: für letztere sollte dann die Energieverteilung im Spektrum mittels einer Rubensschen Thermosäule bestimmt werden. Sie ergab sich aber als zu schwach, und so wurde erst die Glühlampe mit einer stärkeren photometrisch verglichen, dann letztere mit der Thermosäule gemessen, und so endlich die Energie in den Spektrallinien unter verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Stromstärke etc. gewonnen. Auf diesem komplizierten Wege häufen sich natürlich die Fehler. Dazu kommt noch, daß man bei der photometrischen Messung die in der Verbreiterung der Linien steckende Energiezunahme nicht berücksichtigen kann. Es handelt sich hier also offenbar nur um einen ersten rohen, mehr qualitativen Versuch. Auch daß als Stromquelle ein Induktorium benutzt werden mußte, ist ungünstig; eine große Batterie von Akkumulatoren wäre viel besser gewesen. Immerhin zeigen die Versuche deutlich genug das erwartete Resultat. Ich will nur ein kleines Stück einer Tabelle für Wasserstoff anführen. Der Druck im Geisslerrohr wurde von 1,2 auf 10 mm verändert, der Induktor mit 4, 6, 8 Akkumulatoren betrieben. Dabei fand sich das Verhältnis der Energien der Linien $H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$ folgendermaßen:

Druck	4 Akkumulatoren	6 Akkumulatoren	8 Akkumulatoren
1,2 mm	1 : 0,127 : 0,0426	1 : 0,160 : 0,086	1 : 0,273 : 0,102
2,5 „	1 : 0,121 : 0,0281	1 : 0,142 : 0,046	1 : 0,154 : 0.056
3,5 „	1 : 0,095 : 0,0195	1 : 0,121 : 0,034	1 : 0,157 : 0,055
6,0 „	1 : 0,098 : 0,0180	1 : 0,124 : 0,034	1 : 0,130 : 0,039
10,0 „	1 : 0,065 : 0,0116	1 : 0,098 : 0,021	1 : 0,113 : 0,032

Die Zahlen zeigen aufs deutlichste, daß mit steigender Stromstärke die Intensität der kurzwelligen Linien stärker wächst, also wenn wir das so deuten dürfen, die Temperatur steigt; mit wachsendem Druck aber nimmt die relative Helligkeit von H_β und H_γ ab, die Temperatur sinkt.

Da sich bei den beiden anderen untersuchten Elementen dasselbe findet, scheint mir der Schluß berechtigt, daß auch bei Linienspektren das Gesetz der Verschiebung des Intensitätsmaximums mit der Temperatur wenigstens qualitativ gilt. Denkt

man sich nun die Wellenlängen als Abszissen, die Intensitäten der Linien als Ordinaten aufgetragen und legt eine Kurve durch die Endpunkte, so entsteht die Frage, ob diese die gleiche Gestalt hat, wie bei den festen Körpern; dann allein würden wir Schlüsse über die Temperatur des Gases ziehen können. Wir kennen aber zu wenig Punkte der Kurve, und diese zu ungenau, um die Kurve wirklich zeichnen zu können. Daher schlage ich den umgekehrten Weg ein: ich nehme an, es sei die gleiche Kurve, dann kann man aus dem Verhältnis der Intensitäten an zwei Stellen die zugehörige Temperatur berechnen.

Wir können unbedenklich das Wiensche Gesetz zugrunde legen, da dasselbe richtig ist, solange $\lambda T < 3000$, wenn λ in μ ausgedrückt wird; das Gesetz gilt also für sichtbare Strahlen bis etwa 5000°. Für zwei Wellenlängen λ und λ_1 haben wir bei derselben Temperatur T:

$$J_{\lambda T} = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}; \qquad J_{\lambda_1 T} = c_1 \lambda_1^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda_1 T}},$$

also

$$A = \frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda_1 T}} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)^5 e^{\frac{c_2}{T}\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda}\right)},$$

also

$$T = \frac{c_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda}\right) \lg e}{\lg A - \lg \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)^5}.$$

Setzen wir für c_2 den von Paschen gefundenen Wert 14 500 ein, für λ und λ_1 die Wellenlängen von H_α und H_β, nämlich 0,656 und 0,486, und berechnen T für $t = 10, 5, 3, 2, 1$, so findet sich

$T = 2036^0$ abs. für $A = 10$, d. h. $H_\alpha : H_\beta = 1 : 0,1$
$T = 2491^0$ „ „ $A = 5$, „ „ $H_\alpha : H_\beta = 1 : 0,2$
$T = 2981^0$ „ „ $A = 3$, „ „ $H_\alpha : H_\beta = 1 : 0,333$
$T = 3532^0$ „ „ $A = 2$, „ „ $H_\alpha : H_\beta = 1 : 0,5$
$T = 5166^0$ „ „ $A = 1$, „ „ $H_\alpha : H_\beta = 1 : 1$.

Daraus findet man, daß z. B. beim niedrigsten Drucke von 1,2 mm die Temperatur im Geisslerrohr bei 4, 6, 8 Akkumulatoren etwa 2200°, 2340°, 2760° abs. betragen habe. Das scheinen mir Zahlen zu sein, die mit anderweitig bekannten Tatsachen nicht in Widerspruch stehen.

Man könnte in der Prüfung noch einen Schritt weiter gehen, nämlich für diese Temperaturen auch das Verhältnis $H_\alpha : H_\gamma$ ausrechnen und mit dem beobachteten vergleichen. Man findet dann die beobachteten Werte zu groß; da aber die Ungenauigkeit der Beobachtungen mit abnehmender Wellenlänge schnell wächst, so halte ich diesen Vergleich für unzweckmäßig.

Ich ziehe somit aus den Versuchen natürlich nicht den Schluß, das Strahlungsgesetz der festen Körper gelte auch für Gase, sondern nur den viel bescheideneren, ein den festen Körpern qualitativ ähnliches Verhalten der Gase sei nicht unwahrscheinlich. Ich möchte besser ausgerüstete Beobachter, namentlich solche, die bolometrisch zu arbeiten verstehen und mit einer großen Batterie versehen sind, anregen, die wichtige Frage genauer zu verfolgen.

(Eingegangen 1. Juli 1903.)

7. Idées fondamentales d'un essai de théorie mécanique de l'électricité et de la chaleur.[1])

Par **P. de Heen** à Liège.

La manifestation destinée à fêter l'illustre Boltzmann me fournit l'occasion de résumer dans ses grandes lignes le but que j'ai poursuivi dans mes recherches. Je suis d'autant plus heureux de pouvoir le faire que ma conception des choses de la physique est en parfait accord avec celle du grand physicien; comme lui j'appartiens à l'école scientifique que l'on pourrait appeler *l'école syntétiste* qui à l'opposé de celle des *analystes*, part d'une conception hypothétique mais tangible de la constitution de la substance, pour en déduire les lois qui tombent sous nos sens.

Je serais entraîné trop loin si je voulais discuter ici les avantages et les inconvénients de chacune des ces écoles. Le *sentiment* se trouve en réalité à la base de tout cela. L'analyste préfère savoir surement, mais se ferme à tout jamais le domaine de la philosophie naturelle. Le syntétiste est avant tout le philosophe de la science.

Guidé par le *sentiment* que nous venons de définir notre préoccupation a d'abord été d'étendre aux liquides la méthode qui avait déjà été appliquée aux gaz avec tant de succés par Amontons, Bernouilli, Clausius, Kroenig et notre jubilaire Boltzmann.

L'idée que nous-nous somnes faite de la constitution des liquides a pris naissance à la suite d'une interprétation que nous avons donnée des phénomènes anormaux que présente l'eau (1879) hypothèse qui a été formulée de la même manière par M. Ramsay qui n'avait pas eu connaissance de notre travail. D'après cette hypothèse l'eau à l'état liquide est formée par des molécules que nous avons désignées plus tard

---

1) Les recherches auxquelles il est fait allusion sont exposées 1° dans „La Chaleur" (1876—1894), Desoer, Liège. 2° Zeitschrift f. kompr. und flüss. Gase. 7. 8. 9. 1898. 3° Sous presse: Prodrome de la théorie mécanique de l'électricité.

sous le nom de *molécules liquidogéniques.* Ces molécules complexes seraient formées par l'assemblage d'un certain nombre de molécules telles qu'elles existent dans l'état gazeux, que nous avons désignées sous le nom de *molécules gazogéniques.* Enfin ce degré de complexité est variable avec la température. Telle est la conception que nous avons étendue à tous les liquides. La molécule liquidogénique ne serait autre chose qu'une molécule tourbillon ou vortex dont les éléments seraient les molécules gazogéniques.

Lorsque la substance est à l'état liquide ces vortex étant soumis à des actions attractives mutuelles roulent les uns sur les autres en se maintenant pour ainsi dire en contact, les molécules gazogéniques qui s'échappent accidentellement de ces tourbillons déterminent l'évaporation superficielle.

Remarquons que la théorie des tourbillons de Helmholtz nous apprend qu'à un accroissement de vitesse angulaire du mouvement tourbillonnant correspond une diminution de diamètre du tourbillon de telle manière que si la molécule liquidogénique conservait une masse invariable, un accroissement de température serait accompagné d'une contraction. Le phénomène exceptionnel que présente l'eau serait donc le cas normal, et la dilatation telle qu'elle s'observe généralement doit être considérée comme le résultat d'une variation de masse de chaque molécule liquidogénique avec la température or puisque la vitesse angulaire croît avec ce facteur, le rayon de la molécule tourbillon diminuant, cet accroissement de température doit nécessairement produire une diminution de la masse de la molécule liquidogénique, si une dilatation se produit. A chaque température correspond un liquide particulier *physiquement défini.*

Si les molécules s'allignent de manière à ce que les axes des tourbillons se trouvent sur un même prolongement, ainsi que cela se passe dans les cristaux, nous pourrons observer une dilatation suivant la direction de ces axes et une contraction dans une direction normale. Ce que l'expérience vérifie dans certains cas.

Si pour les liquides on admet qu'à d'égaux accroissements de température correspondent des travaux égaux de dilatation, et que les actions réciproques des éléments s'éxercent en raison inverse de la μ puissance du volume, on trouve fort aisément

les formules qui expriment les variations que les diverses grandeurs relatives au calorique, éprouvent avec la température. L'un des résultats les plus interessants se trouve dans la détermination de la formule de dilatations admise ensuite par Mendelejef. En étendant nos recherches à l'étude de la vitesse de l'évaporation superficielle nous avons été conduit par la théorie et par l'expérience à un certain nombre de conclusions dont la plus singulière en apparence se trouve dans l'indépendance de la vitesse d'évaporation et de la pression extérieure. Cette évaporation est déterminée soit à l'aide d'un courant gazeux soit dans un gaz en repos; dans ce dernier cas, la surface du liquide étant *absolument* libre.

Mais les considérations que nous venons de développer devaient nous conduire à un résultat bien différent de ce qui était admis concernant la densité critique. D'après ces vues théoriques la température critique est caracterisée par cette circonstance que les mouvements de roulement des molécules liquidogéniques les unes par rapport aux autres sont devenus assez rapides pour vaincre l'adhérence, c'est-à-dire l'action attractive qui les maintenait en contact. A partir de ce moment le fluide liquide commence à exercer une *légère* action expansive sur l'enveloppe qui le renferme, cette action expansive qui est égale à zéro au point critique, croîtra progressivement avec la température, ceci suppose que le liquide remplit complètement le volume du récipient. Si au contraire le liquide est en contact avec la vapeur, la température critique correspondra au moment où les molécules liquidogéniques commencent à *se diffuser* dans l'espace occupé par la vapeur. Mais avant que cette diffusion n'ait eu le temps de s'effectuer la densité du fluide qui occupe l'espace qui était occupé par le liquide, conserve une densité plus grande que la densité de la vapeur primitive (1892). Nous avons montré par l'expérience que si l'on représente par 2 la densité du liquide à la température critique, la densité de la vapeur est représentée par 1 à cette même température.

Depuis 1892 ces conclusions ont été adoptées par plusieurs physiciens notamment par MM. Galitzine (1893), Batelli (1893), Dwelshauvers-Dery (1895) et en particulier par M. Traube auquel on doit de remarquables développements sur la question. Ce physicien définit la molécule liquidogénique

non pas comme étant le tourbillon d'ensemble que nous avons considéré, mais comme étant la molécule gazogénique occupant un volume total plus petit lorsqu'elle fait partie d'une masse liquide.

Nos investigations dans le domaine du calorique en étaient là lorsque se produisit la sensationnelle expérience de Roentgen dont l'importance pratique considérable était évidente pour tous mais qui au point de vue philosophique semblait se réduire à la découverte d'un rayon de très petite longueur d'onde. Cette circonstance ne nous aurait pas décidé à abandonner nos recherches sur le calorique lorsqu'un physicien dont le nom est beaucoup moins connu, le Dr. Gustave le Bon, émit l'avis que les choses ne se bornaient pas à des phénomènes particuliers présentés par les tubes à vide mais que pour lui nous nous trouvions en face d'un nouvel ordre de phénomènes dont les manifestations se produisaient aussi généralement dans la nature de celles de la chaleur et de la lumière. Des expériences encore inachevées sur ce que le Bon appelait assez improprement la *lumière noire,* me convainquirent pleinement. On sait maintenant jusqu'à quel point nous étions dans le vrai.

La première conclusion importante à laquelle j'ai été conduit peut s'exprimer en disant que presque tous les foyers d'ébranlement de l'éther (flamme, aigrettes, rayons X. etc.) déterminent la mise en liberté d'ions dans les gaz. Ces ions libres dans les gaz sous la pression normale représentent ce que Crookes appelait *l'état radiant* Ces ions susceptibles de subir le phénomène de l'influence à l'instar de petits conducteurs, se précipitent en masse sur les surfaces électrisées et s'y étendent comme le ferait un fluide que l'on projetrait sur une surface rigide. Nous avons désigné sous le nom *d'infra-électricité* ce fluide élastique formé d'ions libres, lequel de même que des lames liquides qui se rencontrent, permet de réaliser des figures rigoureusement géométriques à la surface des diélectriques électrisés (1899).

Les choses en étaient à ce point lorsque nous nous sommes demandé si la difficulté que l'on éprouvait à donner une interprétation des phénomènes électriques ne se trouvait pas précisément dans la croyance à cette difficulté. Il nous a toujours semblé que si l'univers présentait une apparence complexe et je n'excepte nullement le phénomène de la vie, cela résultait

de l'ignorance où nous nous trouvons des causes qui nous paraîtraient extrémement simples si la réflexion ou le hasard nous les faisait connaître. Les effets de ces causes seuls nous apparaissent sous une forme complexe.

Concevons maintenant le *tube tourbillon* de Helmholtz et demandons-nous s'il présente nécessairement les caractères d'une parfaite symétrie si on le regarde dans deux directions opposées suivant son axe. Ne peut-on le considérer comme un emboîtement de tourbillons tels que ceux qui s'observent à la surface des rivières, dont l'une des extrémités est évasée l'autre extrémité, rétrécie? et dès lors *l'électron* se peut-il se comparer à un cône tourbillon d'éther condensé dont l'orientation détermine le sens de l'aspiration de l'éther, lequel entraîné lui-même sous une forme tourbillonnante donnerait l'image des deux électricités, l'aspiration correspondent à l'électricité négative, le refoulement à l'électricité positive. En un mot si nous considérons un *ion* libre dans l'espace, ion que nous supposerons rectiligne et muni à chacune de ses extrémités d'un *électron* conique: cet *ion* se comportera comme une véritable pompe centrifuge telle que l'éther pénétrera par la partie évasée et sortira par le sommet du cône. Si nous considérons une série d'ions orientés dans le même sens nous obtiendrons *la chaine tourbillon*, le vide éthéré tendant à se produire du côté de la partie évasée de l'électron, la compression à l'opposé. Si la *chaine tourbillon* est en mouvement dans le sens de son axe elle détermine le phénomène du courant, si elle est au repos on observe des phénomènes dits *statiques*.

Nous pourrons ainsi concevoir des *tubes* ou *chaînes tourbillon* ouvertes ou fermées. La chaîne fermée correspondent à l'atome vortex de W. Thomson, qu'il suffira d'orienter pour voir apparaître les propriétés de l'aimant et le phénomène de Zeeman. Si elle est ouverte il n'y a aucune raison pour considérer la chaîne comme limitée, même à la surface du corps. Les ions continuent donc leur marche dans l'espace le long de la fibre tourbillonnante d'éther, ainsi que le feraient des perles qui se déplaceraient le long d'un fil sans limites. Ces ions donneront lieu en se déplaçant ainsi dans l'espace, aux phénomènes dits *radioactifs* qui pour nous se présentent dans la nature avec une fréquence extrême. Dans des cas

relativement très rares qui seuls ont attiré d'abord l'attention des physiciens, les vitesses ioniques sont suffisantes pour que les ions traversent les corps dits opaques. Si nous considérons le tube tourbillon *T* Fig. 1 on peut considérer chaque électron μ à l'état du mouvement vibratoire. Ces vibrations étant synchrones, chaque ion se comporte comme un corps pulsant de Bjerknes, d'où l'action répulsive du calorique, et la production de l'oscillation transversale calorifique ou lumineuse dans l'éther ambiant.

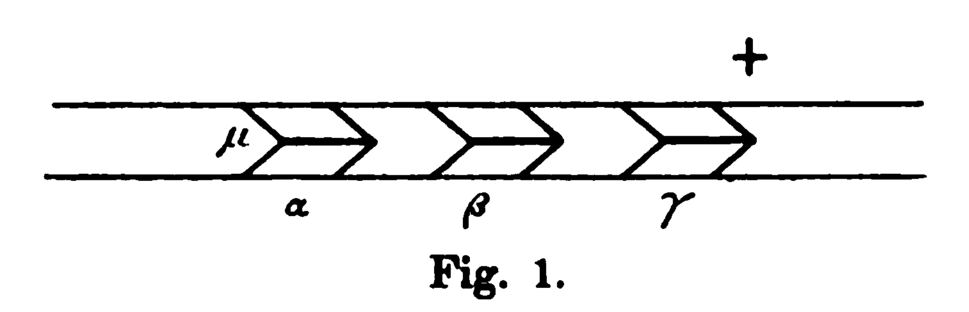


Fig. 1.

Nous voyons maintenant se fondre en une seule, la théorie de la lumière de Fresnel et la théorie électro-magnétique.

Nous voyons également que l'accroissement de potentiel électro-magnétique et l'accroissement de température sont des phénomènes connexes, qui se traduisent simultanément par un accroissement de vitesse angulaire du tube tourbillon et par une diminution de l'angle μ du sommet des électrons, c'est-à-dire par un accroissement de force électro-motrice ou encore par un accroissement de tension des électrons qui permet une vibration plus rapide.

Dans les substances amorphes, ces tubes tourbillons sont orientés indifféremment dans tous les sens et dès lors les manifestations électriques n'apparaissent pas, mais la surface isothermique n'est autre chose qu'une surface d'égale intensité de courant dont la température est donnée par la loi de Joule. En partant de ce point de vue on montre très facilement que la conductibilité calorifique et la conductibilité électrique doivent être de grandeurs proportionnelles.

Si au contraire la substance est cristallisée, les tubes tourbillons s'orientent dans un sens déterminé et à l'accroissement de température correspondra un accroissement de tension électrique cette fois appréciable, d'une part négative d'autre part positive.

Si nous rappelons que chaque ion libre se comporte comme une véritable pompe aspirante et foulante dont l'aspiration correspond au pole négatif et le refoulement au pole positif, la dépression produite en δ par l'ion α déterminera l'orientation négative des électrons e répandus sur la surface δ (Fig. 2).

Donc des ions dont l'orientation correspond à un signe donné, mis en liberté par un conducteur ayant atteint la limite de charge, déterminent sur un conducteur placé dans le voisinage une charge de même signe *alors même que ce conducteur est préservé par une cage diélectrique.*

Tel est le phénomène que nous avons désigné sous le nom *d'induction électro-statique* qui constitue la base de la théorie du courant, ou du transport d'une charge d'un point à un autre pendant toute la durée de l'existence de la charge excitatrice, contrairement à ce qui se passe dans l'influence. Pendant cette opération l'air est le siège d'une radioactivité

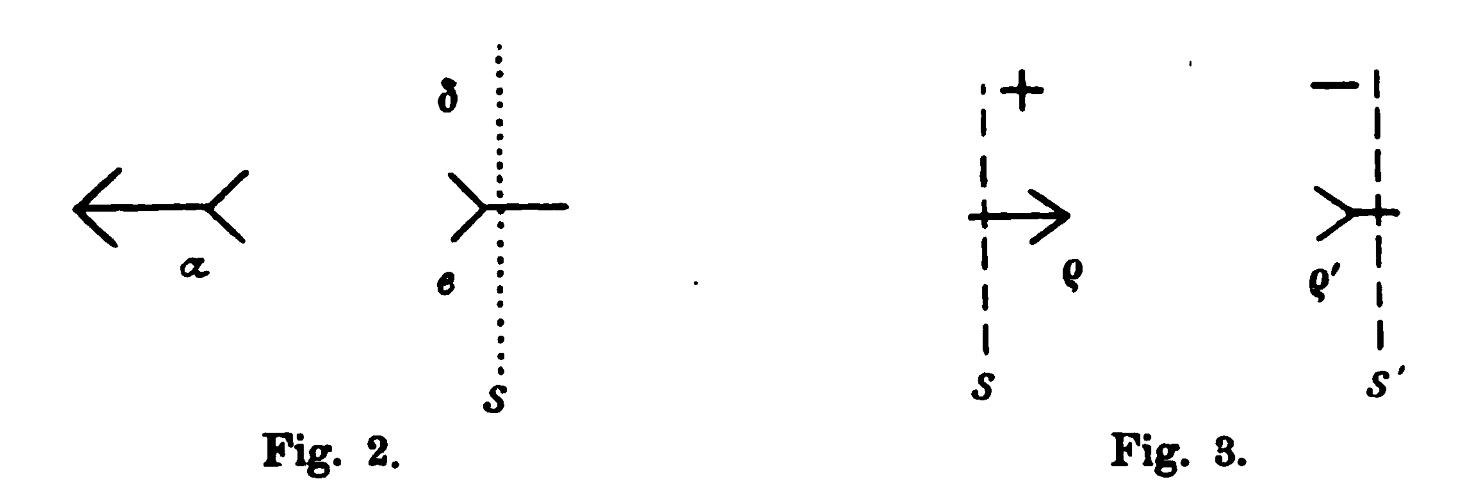


Fig. 2. Fig. 3.

d'après ce que nous avons dit, ou d'après une expression que nous avons admise, il est devenu *iodynamique.* Une substance conductrice est donc une substance iodynamique, les métaux par exemple sont formés de molécule qui se bombardent réciproquement et perpétuellement d'ions. Ces ions ne peuvent donc faire partie d'une molécule que pendant en temps limité pour être ensuite remplacés par d'autres. Le contraire a lieu dans les substances *aniodynamiques* ou non-conductrices.

Tous les métaux auront donc une tendance à se montrer spontanément radioactifs, ainsi que cela résulte des expériences du Dr. Gustave le Bon.

Lorsque deux surfaces *s' s* (Fig. 3) sont électrisées de signes contraires, c'est-à-dire si les électrons sont orientés dans le même sens, les tourbillons se raccordent par l'intermédiaire de l'éther interposé. L'axe de ce tourbillon représente la ligne de force, de plus ce tourbillon est stationnaire contrairement à ce qui se passe dans le courant, car au tourbillon central d'aller correspond un tourbillon plus large de retour ainsi que cela résulte des remarquables recherches de M. Weyher

sur les tourbillons. En prenant certaines précautions on peut matérialiser ceux-ci par l'étincelle, résultat de l'entraînement des ions dans le tourbillon.

Le raccordement des électrons $\rho\,\rho'$ détermine une espèce de calage réciproque qui communique à ce système une grande stabilité, il peut enrayer complétement l'action de la décharge produite par des ions libres répandus dans l'atmosphère ambiante par exemple sous l'action de flammes ou de substances radio-actives.

L'idée que l'on doit se faire de la constitution des gaz est également un peu différente de celle qui était admise; nous pouvons les concevoir comme formés de *chaines tourbillons* limitées par la paroi du vase qui les renferme. Les chocs dus aux déplacements *latéraux* de ces chaines détermineraient la pression. Si la pression devient très faible ces chaines se brisent et les ions qui les constituaient deviennent indépendants les uns des autres. Le gaz devient alors iodynamique, conducteur de l'électricité, en un mot nous avons réalisé le fluide que nous avons désigné sous le nom *d'infra-électrique* et que Crookes appelle *état radiant.* Cette rupture des *chaines tourbillons* se produit également sous la pression normale, mais en faible proportion, sous l'action de tous les agents ionisants (flammes, aigrettes, rayons X, substances radioactives etc.).

Disons en terminant que nous avons eu la satisfaction de voir se vérifier cette année une conséquence de notre théorie, que nous avions formulée précédemment et d'après laquelle les métaux doués du plus grand pouvoir réflecteur sont également ceux qui sont les meilleurs conducteurs. On sait que M. Drude d'une part, MM. Hagen et Rubens d'autre part, ont vérifié cette conclusion par l'expérience.

Nous voyons aussi se souder progressivement les différents chapitres de la physique et l'on peut espérer que d'ici à quelques années la théorie mécanique de la chaleur et la théorie mécanique de l'électricité n'en feront plus qu'une, alors aura vécu la théorie actuelle des *électrogistiques* de même qu'à vécu la théorie du *phlogistique.* L'électricité pas plus que la chaleur ne doit être conçue comme une entité.

Institut de physique de l'université de Liège, 1er Juin 1903.

(Eingegangen 1. Juli 1903.)

8. Chronométrie: Les régimes limites et la stabilité de la synchronisation.

Par **Jules Andrade** à Besançon.

Régime limite intérieur. — Pour un mode et pour une intensité d'action déterminés de l'échappement il existe une amplitude de l'oscillation du régulateur qui se maintient constante dans un mouvement périodique; l'expérience montre que ce régime permanent finit par être *pratiquement* atteint bien que théoriquement il s'agisse de ce régime limite ou asymptotique. Il est intéressant de préciser les circonstances mathématiques qui assurent l'existence de ce régime limite dans des conditions aussi générales que possible; tel est l'objet du présent mémoire.

Régime limite d'une synchronisation. — Le mouvement d'une bonne *horloge-mère,* une fois devenu périodique, peut être utilisé non seulement pour inscrire l'heure, mais encore pour transmettre électriquement une influence mécanique soit sur des aiguilles éloignées, soit sur le régulateur même d'une horloge lointaine qui, dans ce dernier cas est dite *synchronisée.* Et, en effet, l'expérience montre qu'une force synchronisante, fonction périodique du temps scandé par une horloge-mère peut être appliquée au pendule d'une seconde horloge de période légèrement différente de manière à produire une subordination complète de l'horloge synchronisée à l'horloge-mère, celle-ci finit à imposer sa période propre. C'est encore un régime limite qui se produit ici.

En ce qui concerne la synchronisation on sait que Cornu[1]) a étudié et vérifié élégamment les lois de la synchronisation dans le cas très simple où le pendule synchronisé est soumis 1° à un moment proportionnel à l'angle d'écart, 2° à une

1) M. Cornu, Conférence sur la synchronisation électromagnétique. Paris 1894.

résistance proportionnelle à la vitesse (amortissement constant). Ce probleme bien particulier devra être un peu élargi si on veut étudier la stabilité de la synchronisation; il est néanmoins fondamental.

Synchronisation d'un système pendulaire à amortissement constant.

En rappelant d'abord ce cas simple, où l'on ne tient pas compte de l'échappement, nous rappellerons et nous compléterons les résultats relatifs à ce cas particulier contenus dans le mémoire de Cornu en 1894.

Nous considérons donc un balancier soumis à un couple de rappel proportionnel à l'angle d'écart au point mort, u; soit ru ce couple de rappel; le balancier est soumis en outre à un couple résistant proportionnel à la vitesse $-q\,du/dt$; soient enfin, I le moment d'inertie du balancier, et $F(t)$ la force synchronisante qui est une fonction périodique de période T.

L'équation du mouvement est:

$$(1)\qquad I\frac{d^2u}{dt^2}+q\frac{du}{dt}+ru=F(t).$$

Nous envisagerons d'abord l'équation privée de second membre et nous considérerons son intégrale sous la forme géométrique que lui a donnée Cornu; nous poserons

$$(2)\qquad \begin{cases} h=\dfrac{q}{2I} \\ \dfrac{4\pi^2}{T^2}=\dfrac{r}{I}-h^2; \end{cases}\qquad \operatorname{tg} V=\frac{2\pi}{hT};$$

h est le coefficient d'amortissement.

Puis, nous considérons deux axes OX et OY *faisant entre eux un angle V*; l'origine O sera le point asymptotique d'une spirale logarithmique, coupant les rayons vecteurs issus de O sans l'angle constant V, soit M un point mobile parcourant cette spirale de manière que le rayon vecteur OM tourne, dans le sens où il décroît, avec une vitesse angulaire constante, égale à $2\pi/T$; soient x et y *les coordonnées obliques* du point M; la représentation intégrale du mouvement:

$$(3)\qquad \left\{ \frac{d^2 u}{d t^2} + Q_0 \frac{d u}{d t} + R_0 u = 0\,; \right. \qquad \left\{ \begin{aligned} Q_0 &= \frac{q}{I} \\ R_0 &= \frac{r}{I} \end{aligned} \right.$$

est alors la suivante:

$$(4)\qquad \left\{ \begin{aligned} u &= x \\ \frac{d u}{d t} &= \frac{2\pi}{T} \frac{1}{\sin V} y, \end{aligned} \right.$$

le point (x, y) sera à un instant quelconque le point représentatif de *l'état* du balancier.

La décroissance proportionnelle du rayon vecteur tournant de l'angle a réduit ce rayon proportionellement à

$$e^{-\frac{hT}{2\pi} a}$$

telles sont les lois du mouvement pendulaire simplement amorti.

Proposons nous maintenant d'étudier le régime variable qui va naître de l'application de la force synchronisante.

Dans son mémoire de 1894, Cornu à établi l'existence d'un régime limite dans le cas d'une force synchronisante petite, agissant sur un système faiblement amorti et de période propre peu différente; la démonstration procède par approximations; nous pourrons très facilement dégager ces résultats des *apparentes restrictions* que la démonstration de l'auteur laisse subsister.

A cet effet, je m'appuierai sur un théorème bien connu de géométrie.

Considérons la transformation du plan par similitude directe: on peut évidemment la réaliser par une translation d'un point P_0 particulier de la figure suivie d'une rotation accompagnée d'une condensation (ou dilatation) homothétique déterminées autour du point P, nouvelle position de P_0.

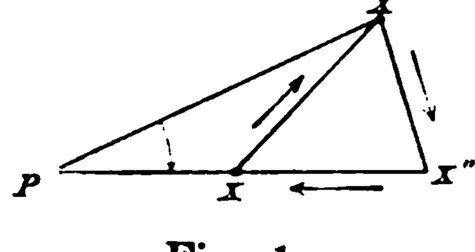


Fig. 1.

Cherchons alors un point X de la figure qui soit son propre transformé; ce point venant en X' par la translation, puis en X'' par la rotation, devra revenir en X par une dernière condensation

autour de P. Le rapport de condensation OX/OX'' étant connu ainsi que l'angle P du triangle isocèle $OX'X''$, la figure de quatre points sur trois droites $PX'X''X$ est connue de forme et comme le segment XX' est connu en grandeur, direction et sens, la figure de nos quatre points sera donc bien définie à partir du point P en grandeur et orientation, le point X est donc déterminé.

On voit donc que la transformation considérée est réductible à une simple *rotation* suivie de la condensation donnée autour de ce même point X.

Ce point X, point double de la transformation, se nomme aussi le pôle de similitude.

Ce théorème va nous permettre d'achever la question de la manière la plus simple. Supposons d'abord que la force synchronisante soit constante et égale à F_0.

Portons sur l'axe OX une longueur OO' représentant à l'échelle du dessin un écart égal à F_0/R_0; tout se passera pendant l'action de la force F_0 comme si le point mort était transporté en O'; l'abcisse X et l'ordonnée Y du point figuratif représenteront toujours de la même manière (4) l'écart et la vitesse du balancier, mais tant que dure l'action de F_0 le point figuratif N décrit un arc de spirale NN' et l'angle $NO'N'$ est proportionnel au temps.

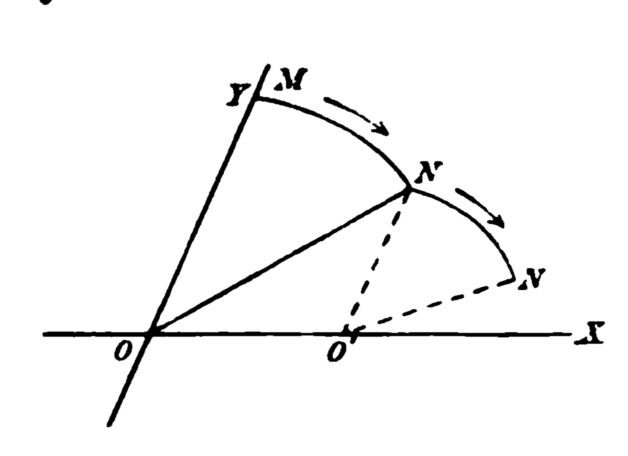


Fig. 2.

Si la force n'est pas constante et varie continûment, il est clair qu'on pourra partager sa durée d'action en intervalles infiniment petits aux milieux desquels le point O' relatif à la valeur actuelle de la force occupera les positions O'_1, O'_2, O'_3 ... etc., bien déterminés aux divers instants de la période T' de la force synchronisante.

Soit alors H le point figuratif de l'état du pendule synchronisé à une certaine époque t, demandons-nous quelles seront les positions du point H aux époques $t + T'$, $t + 2T'$, ... $t + nT'$, ... $(n = \infty)$.

Soient H_1, H_2, H_3 ... H_n, les positions correspondantes du point représentatif.

Chaque substitution $H_i \mid H_{i+1}$ est une (et toujours la même) transformation par similitude directe où la somme des rotations des vecteurs est égale à $2\pi(T'/T)$, la condensation finale étant $e^{-hT'}$, la rotation finale peut d'ailleurs être prise égale simplement à $2\pi(T' - T/T)$.

Soit alors X le pôle de similitude de cette transformation, les points H, H_1, H_2, ... appartiendront évidemment à une même spirale logarithmique ayant le point X pour point asymptotique.

Donc le mouvement du pendule synchronisé tend vers un régime limite périodique. Et cette conclusion n'a d'autre restriction que l'inégalité $h^2 < r/I$, sans laquelle l'amortissement libre ne serait plus oscillatoire.

C'est là une première généralisation des résultats de Cornu; si nous voulons aller plus loin, nous devons nécessaire-

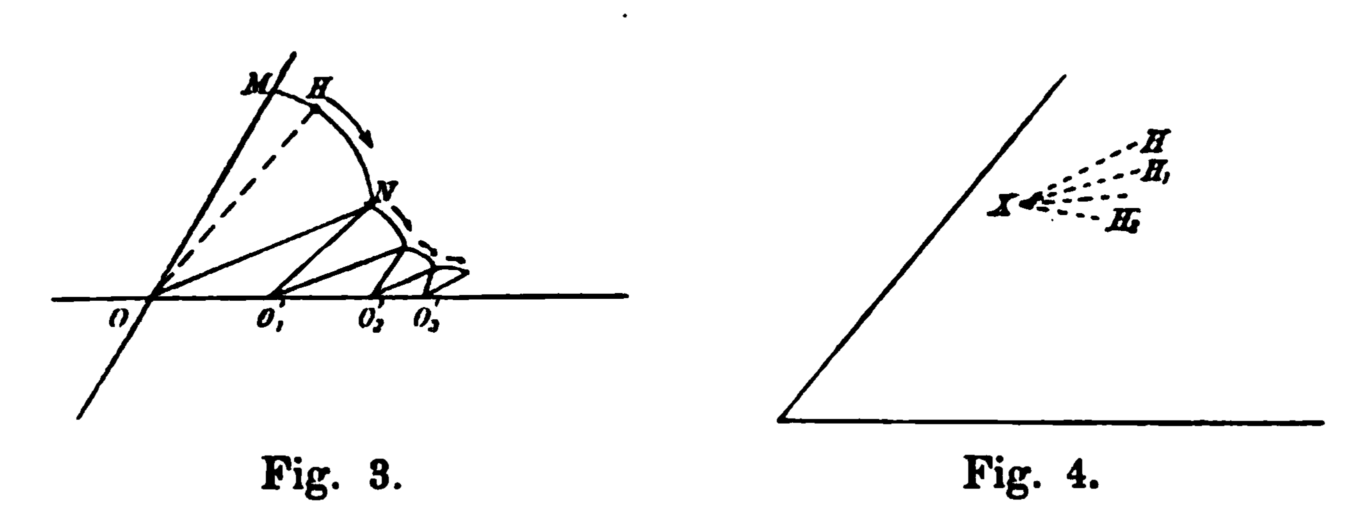


Fig. 3. Fig. 4.

ment nous adresser à des transformations du plan plus générales; nous sommes ainsi conduits tout naturellement à utiliser une remarque de M. Kœnigs, remarque que je vais rappeler et généraliser.

Substitutions répétées et leur emploi en mécanique.

On doit à M. Kœnigs le théorème suivant:

Les substitutions répétées $x_{i+1} = \varphi(x_i)$ $(i = 1, 2, \ldots \infty)$ convergent vers x_0, lorsque pour la racine x_0 de l'équation $x = \varphi(x)$ on a mod $\varphi'(x_0) < s$ et lorsque la valeur de départ x_1 est dans un suffisant voisinage de x_0; si $|\varphi'(x^0)| < 1$ les substitution sont divergentes.

Voici une généralisation évidente.

Généralisation. Les substitutions répétées à n variables

$$\left\{\begin{array}{l} x_{i+1} = X(x_i, y_i, \ldots v_i) \\ y_{i+1} = Y(x_i, y_i, \ldots v_i) \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ v_{i+1} = V(x_i, y, \ldots v_i) \end{array}\right.$$

convergent vers une solution $(x_0, y_0, \ldots v_0)$ du système

$$\begin{array}{l} x_0 = X(x_0, y_0, \ldots v_0) \\ y_0 = Y(x_0, y_0, \ldots v_0) \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ v_0 = V(x_0, y_0, \ldots v_0), \end{array}$$

si l'on a

$$\left|\frac{\partial X}{\partial w}\right| + \left|\frac{\partial Y}{\partial w}\right| + \cdots + \left|\frac{\partial V}{\partial w}\right| < 1$$

$$(w = x_0, y_0, \ldots v_0)$$

avec des conditions analogues aux précédents pour le système des valeurs de départ $(x_1, y_1, \ldots v_1)$.

Curieuse application du théorème de M. Kœnigs. Je considère deux balanciers I et II tous deux soumis à une force de rappel proportionnelle à l'écart, et soumis aussi à la résistance d'un frottement constant. Faisons agir sur I un échappement qui lui transmettrait à chaque impulsion une quantité constante *de quantité de mouvement;* faisons agir sur II un échappement qui lui transmettrait une quantité constante de *force vive.* Et demandons-nous si les mouvements de I et de II auront un régime limite.

Soit u_1 l'écart extrême de l'un ou l'autre des balanciers au commencement de l'oscillation d'impulsion, celle-ci sera donnée instantanément sous l'écart $\bar{u}$; soit u_2 l'écart extrême de la fin de l'oscillation suivante, oscillation que nous supposerons libre comme dans les chronomètres de marine, soit $(r/I)f$ le moment constant de frottement, soit $K^2 = r/I$, envisageons alors: d'une part la substitution $u_2 = \varphi(u_1)$ relative au balancier I dont la vitesse angulaire s'accroît par hypothèse de W à chaque impulsion;

d'autre part la substitution $u_2 = \psi(u_1)$ relative au balancier II dont le carré de la vitesse s'accroît par hypothèse à

chaque impulsion de V^2; deux calculs fort simples nous donnent

$$\frac{d\varphi}{du_1} = 1 + \frac{W}{K}\frac{(\bar{u}-f)^2}{(u_1-f)^3},$$

sensiblement vu la petitesse de $\bar{u} - f$; et

$$\frac{d\psi}{du_1} = \frac{u_1 - f}{\sqrt{(u_1-f)^2 + \frac{V^2}{K^2}}}; \text{ on a donc ici } \left|\frac{d\varphi}{du_1}\right| > 1; \left|\frac{d\psi}{du_1}\right| < 1$$

le balancier II admet donc un régime limite, mais le balancier I n'en admet pas.

Régime permanent intérieur des machines horaires.

Essayons maintenant d'aller plus loin et d'établir des circonstances simples mais générales, qui entraînent nécessairement pour le mouvement d'un chronomètre, ou d'une horloge, l'existence d'un régime limite ou permanent.

Nous y arriverons en rapprochant le théorème de M. Kœnigs de la méthode d'intégration par série de quadratures que M. Picard a fait connaître; nous pouvons en effet raisonner comme il suit:

1° suivre l'oscillation jusqu'à l'époque t, un peu postérieure à l'instant du dégagenent;

2° envisager l'effet de l'échappement depuis l'époque t_1 jusqu'à l'époque t_2 où le balancier est redevenu libre, en regardant cet effet comme une fonction de l'écart initial u_0;

3° suivre le mouvement depuis l'époque t_2 jusqu'à la fin de l'oscillation φ d'impulsion.

La méthode de M. Picard appliquée à la première et à la troisième période justifiera alors les approximations qui conduisent aux résultats suivants:

Soit u_1 la demi-amplitude finale de l'oscillation d'impulsion, *nous voulons former une valeur approchée de la substitution* $u_1 = \psi(u_0)$.

Soient alors: $-I(R_0 + \gamma)u$ le moment de rappel, où γ est une fonction paire de u généralement fort petite et qui produit les perturbations d'isochronisme:

$$-I(\lambda_0 + \mu)\frac{du}{dt}$$

le couple d'amortissement où μ désigne une fonction de la vitesse

$$\frac{du}{dt} = u$$

que nous supposerons ainsi que sa dérivée petite par rapport à λ_0 qui est lui-même petit; λ_0 est le coefficient principal d'amortissement *inhérent à l'horloge* nous trouverons alors en nous aidant du changement de variables u, $u' \| y_0, z_0$;

$$\begin{cases} u = y_0 \sin Kt + z_0 \cos Kt \\ \frac{u'}{K} = y_0 \cos Kt + z_0 \sin Kt \end{cases} \qquad K^2 = R_0$$

et en désignant par $\eta \Phi(u_0)$ une certaine fonction positive de u_0 (y petite quantité de carré négligeable) se rapportant au fonctionnement de l'échappement, nous aurons ***sensiblement***

$$-u_1 = u_0 + \eta \Phi(u_0) - \frac{\lambda_0 u_0}{K} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\theta} \cos^2 \alpha . d\alpha$$

les fonctions γ et μ_1 ne donnent que des termes du second ordre.

θ désigne une quantité voisine de $\pi/2$, fonction de u_0 d'ailleurs; en observant que la quantité

$$\lambda_0 \cos^2 \theta \frac{d\theta}{du_0}$$

est petite du 4ème ordre, nous déduisons de l'équation précédente

$$\frac{d(-u_1)}{du_0} = 1 + \eta \frac{d\Phi}{du_0} - \frac{\lambda_0 \pi}{K}$$

cette quantité sera moindre que 1 si:

1° ou bien $d\Phi/du_0$ est négatif,

2° ou bien si $d\Phi/du_0$ est petit dans le voisinage de la valeur de u_0 qui satisfait à l'équation

$$\eta \Phi(u_0) - \frac{\lambda_0 u_0}{K} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\theta} \cos^2 \alpha . d\alpha = 0$$

d'où ce resultat qui intéresse la théorie des échappements:

la fonction $\Phi(u_0)$ est liée au coefficient d'amortissement naturel de l'horloge; l'échappement doit être construit de manière que la fonction $\Phi(u_0)$ décroisse lentement dans le voisinage de l'amplitude permanente que l'on désire obtenir; dans ces conditions, le théorème de M. Kœnigs garantit un régime limite pour un échappement symétrique; si l'échappement fonctionne comme dans les chronomètres marins, on considérera la demi-amplitude u_2 que terminera l'oscillation libre suivante, et le raisonnement employé ici-même, simplifié par la disparition des termes en $\Phi(u_1)$, nous donnera l'inégalite

$$0 < \frac{d(u_2)}{d(-u_1)} < 1$$

d'où l'on conclura:

$$\frac{du_2}{du_0} = \frac{du_2}{d(-u_1)} \times \frac{d(-u_1)}{du_0} < 1.$$

et la substitution répétée $u_2 = X(u_0)$ sera encore convergente; d'où résulte le régime permanent intérieur de la machine horaire considérée.

Stabilité de la synchronisation.

La méthode précédente réussira encore ici, avec une légère variante; T' étant la période de la force synchronisante $F(t)$ posons:

$$\left\{\begin{array}{l} K'T' = 2\pi \\ K'^2 = R_0' \\ R - R_0' = \sigma_0 \end{array}\right.$$

σ_0 étant petit; faisons alors le changement de variables;

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} u = y_0 \sin K't + z_0 \cos K't \\ \dfrac{u'}{K'} = y_0 \cos K't - z_0 \sin K't \end{array}\right.$$

et étudions le mouvement entre l'époque t_0 et l'époque $t_0 + T'$; *t_0 sera quelconque mais fixe dans le raisonnement qui va suivre.* Soient alors $\bar{y}_0$ et $\bar{z}_0$ les valeurs de y_0 et z_0 à l'époque t_0 et $Y_0\, Z_0$, leurs valeurs à l'époque $t_0 + T'$; nous voulons emprunter au théorème de Kœnigs généralisé une condition *suffisante* de convergence pour la substitution répétée $Y_0 = f(\bar{y}_0, \bar{z}_0)$; $Z_0 = g(\bar{y}_0, \bar{z}_0)$. En suivant la même marche que celle déjà suivie tout à l'heure, nous obtenons les résultats suivants: Ω

désignant une fonction caractéristique de l'échappement, et qui dépend sensiblement du seul argument $\sqrt{y_0^2 + z_0^2}$, fonction analogue à la fonction Φ du précédant paragraphe, et t_1 désignant l'époque du choc (regardé comme instantané) nous aurons en gardant les significations des autres lettres

$$(6)\quad \begin{cases} Y_0 = -\pi \frac{\sigma_0}{K'^2} \bar{z}_0 - \frac{\pi \lambda_0}{K'} \bar{y}_0 + \Omega \cos K' t_1 + \int\limits_{t_0}^{t_0 + \frac{2\pi}{K'}} \frac{F(t) \cos K' t}{K'} dt + \bar{y}_0 \\ Z_0 = \pi \frac{\sigma_0}{K'^2} \bar{y}_0 - \frac{\pi \lambda_0}{K'} \bar{z}_0 - \Omega \sin K' t_1 - \int\limits_{t_0}^{t_0 + \frac{2\pi}{K'}} \frac{F(t) \sin K' t}{K'} dt + \bar{z}_0 \end{cases}$$

d'où nous concluons par la généralisation du théorème de Kœnigs la proposition suivante:

(7) Si $\frac{\pi \lambda_0}{K'} > \frac{\pi \sigma_0}{K'^2}$ et si Ω' désignent l'une ou l'autre des fonction $\Omega \cos K' t_1$, $\Omega \sin K' t_1$ l'on a:

$$\begin{cases} \left| \frac{\partial \Omega'}{\partial y_0} \right| < \frac{1}{2} \left(\frac{\pi \lambda_0}{K'} - \frac{\pi |\sigma_0|}{K'^2} \right) \\ \left| \frac{\partial \Omega'}{\partial z_0} \right| < \frac{1}{2} \left(\frac{\pi \lambda_0}{K'} + \frac{\pi |\sigma_0|}{K'^2} \right) \end{cases}$$

pour la solution du système $Y_0 = \bar{y}_0$; $z = \bar{z}_0$ la substitution (6) sera convergente et l'horloge synchronisée aura un régime limite. Sans développer ici les conditions précédentes, dans tous les détails, je ferai observer que nous trouvons ici une confirmation des idées de Cornu sur le rôle de l'amortissement naturel ou artificiel, mais avec une généralisation indispensable, car le rôle de l'échappement ne devient négligeable qu'avec une force synchronisante intense.

Si l'échappement est instantané et si pour simplifier nous supposons qu'il agisse au point mort et si nous posons:

$$y_0 = \varrho_0 \sin \alpha_0, \qquad z_0 = \varrho_0 \cos \alpha_0,$$
$$\frac{\pi \lambda_0}{K'} = h \cos \beta, \qquad \frac{\pi \sigma_0}{K'} = h \sin \beta.$$

Les secondes conditions (7) deviennent après un calcul facile:

$$\left| \sin\alpha_0 \frac{d\Omega}{d\varrho_0} - \Omega\cos^2\alpha_0 \right| < \frac{1}{2}\left(\frac{\pi\lambda_0}{K} - \frac{\pi\,|\,\sigma_c\,|}{K'^2}\right)$$

$$\left| \cos\alpha_0 \frac{d\Omega}{d\varrho_0} + \Omega\sin^2\alpha_0 \right| < \frac{1}{2}\left(\frac{\pi\lambda_0}{K} - \frac{\pi\,|\,\sigma_0\,|}{K'^2}\right)$$

aux amplitude habituelles, $d\Omega/d\varphi_0$ est négligeabl et l'on purra écrire simplement

$$\text{(7 bis)} \qquad \begin{cases} \left|\Omega\cos^2\alpha_0\right| < \frac{1}{2}\left[\frac{\pi\lambda_0}{K'} - \frac{\pi\,|\,\sigma_0\,|}{K'^2}\right] \\ \left|\Omega\sin^2\alpha_0\right| < \frac{1}{2}\left[\frac{\pi\lambda_0}{K'} - \frac{\pi\,|\,\sigma_0\,|}{K'^2}\right] \end{cases}$$

pour les valeurs de ϱ_0 et α_0 qui seront solutions du système $Y_0 = \bar{y}_0$, $Z_0 = \bar{z}_0$; si on se donne le développement de Fourier

$$F(t) = A_0 + A_1 \cos K' t - C_1 \sin K' t + \text{ etc.};$$

La force synchronisante sera définie par:

$$\text{(7 ter)} \qquad \begin{cases} \Omega\sin\alpha_0 + h\,\varrho_0\sin(\alpha_0 + \beta) = \frac{\pi}{K'^2} A_1 \\ \Omega\cos\alpha_0 + h\,\varrho_0\cos(\alpha_0 + \beta) = \frac{\pi}{K'^2} C_1 \end{cases}$$

Les conditions (7 bis) et (7 ter) contiennent toute une théorie de la synchronisation, je ne les discuterai point dans ce mémoire.[1])

Besançon, 3 Juillet 1903.

---

1) Depuis la rédaction de ce mémoire j'ai donné aux Comptes Rendus de l'Académie des sciences de Paris (27 Juillet 1903) des conditions de synchronisation un peu plus larges que celles qui sont exposées ici. Ces conditions se prêtent à une comparaison facile de le méthode de Cornu avec la méthode de Foucault-Vérité comme je l'ai montré dans la "France Horlogère", 1 Septembre 1903.

(Eingegangen 7. Juli 1903.)

9. Etude des lames minces de cuivre obtenues par ionoplastie.

Par L. Houllevigue à Caen.

I. Les physiciens savent depuis plusieurs années que, dans les tubes à gaz raréfiés où jaillit l'effluve, la cathode se désagrège et se projette tout autour d'elle dans l'espace. Ce phénomène étudié par Crookes[1], a été utilisé par Wright[2], Longden[3], Boas[4], Kundt[5] pour réaliser des pellicules métalliques. En reprenant, de mon côté[6], l'étude de ce phénomène, j'ai pu constater son extrême généralité, car il m'a permis de déposer sur un support quelconque conducteur ou isolant (verre, fibre, mica, caoutchouc etc.) des pellicules adhérentes des métaux suivants: Or, argent, platine, palladium, cuivre, fer, nickel, cobalt, zinc, étain, bismuth; de tous les corps essayés comme cathode, seul, le carbone a refusé de se laisser transporter par l'effluve.

Non-seulement ce procédé de métallisation est général, mais il est, dans nombre de cas, commode et rapide: il faut moins d'une demi-heure pour obtenir, avec les dispositifs que j'emploie présentement, un dépot miroitant d'or, d'argent, de platine ou de palladium d'une surface de 20 cm. q, y compris le temps nécessaire pour faire le vide ($^1/_{50}$ mm environ); les autres métaux paraissent exiger plus de temps, mais il est rare qu'une heure ne soit pas un délai suffisant.

---

1) Crookes, Revue générale des sciences p. 497. 1891.

2) Wright, The american Journal of science and artes p. 49 et p. 169. 1877.

3) Longden, Phys. Rev. 11. p. 40—55 et p. 84—94.

4) Boas, Zeitschr. für Elektrotechnik 13. p. 565—566.

5) Kundt, Wied. Ann., 2. Serie 27. p. 59.

6) Journal de physique, Janvier 1903.

On peut, d'après cela, supposer que la métallisation des isolants par les projections cathodiques deviendra une opération pratique et courante au même titre que la galvanoplastie: d'où le nom *d'ionoplastie*, sous lequel je propose de désigner les procédés nouveaux. J'ai déja eu l'occasion de signaler quelques propriétés des pellicules ainsi préparées. J'en rappelerai ici une seule, relative au bismuth: la résistance électrique de ce métal, obtenu par ionoplastie, est indépendante du champ magnétique. M. Leduc avait déja observé que le bismuth préparé par électrolyse est d'autant plus sensible au magnétisme, que sa structure cristalline est plus accusée; le bismuth ionoplastique serait donc, comme cela est vraisemblable à priori, complètement amorphe.

II. J'arrive maintenant au but principal de cet article, qui est l'étude des pellicules minces de cuivre déposées par ionoplastie sur une lame de verre. Le premier problème qu'on eût à résoudre, était la détermination de leur épaisseur. J'ai eu recours à cet effet au procédé optique indiqué par Fizeau pour l'argent, et appliqué depuis par nombre de physiciens. Ce procédé réussit également bien avec le cuivre; l'iodure formé par l'action de la vapeur d'iode ($Cu^2 I^2$ d'après les pesées que j'ai faites), est transparent et donne des anneaux colorés dans lesquels on reconnaît sans ambiguité la suite des colorations correspondant aux anneaux de Newton à centre blanc.

Dans l'application de la méthode de Fizeau, j'ai modifié le procédé classique d'ioduration d'une manière qui me paraît avantageuse: le grain d'iode, au lieu d'être déposé sur la lame de cuivre, est suspendu au-dessus d'elle à l'aide d'une pince placée dans un entonnoir; on peut ainsi, en réglant la distance de l'iode à la lame, donner aux anneaux l'épanouissement qu'on désire, en même temps qu'on évite la macule que le grain d'iode laisse toujours dans la tache centrale.

Ce procédé donne rapidement le produit $n\varepsilon$ de l'épaisseur ε de l'iodure formé par l'indice moyen n de cet iodure, mais pour en déduire l'épaisseur e de la lame de cuivre, on ne connaît ni n, ni la densité de l'iodure; le coefficient de proportionnalité entre e et $n\varepsilon$ a donc été déterminé comme suit:

Une lamelle de verre mince de 30×40 mm était pesée avant et après ionisation, ce qui donnait au 10e de milli-

gramme le poids p du cuivre déposé; p était compris dans les expériences entre 1,2 mgr et 2 mgr; il ne convient pas d'accroître p au-delà de cette limite, car si la détermination de e en devient plus précise, en revanche celle de $n\varepsilon$ perd toute exactitude. On a donc la valeur de l'épaisseur moyenne

$$e = \frac{p}{30 \times 40 \times 8{,}9}.$$

Puis, cinq systèmes d'anneaux formés aux quatre coins et au centre de la pellicule de cuivre permettent d'évaluer son épaisseur optique moyenne $n\varepsilon$; enfin, l'ioduration totale de la lame montre si la pellicule est assez régulière pour que le procédé n'entraîne pas d'erreurs notables. La moyenne de 4 déterminations bien concordantes a donné

$$e = \frac{n\varepsilon}{12{,}7},$$

formule qui permettra d'obtenir, en quelques minutes, l'épaisseur d'une lame mince de cuivre. Si on adopte 4,4 (nombre un peu incertain) pour la densité de l'iodure $Cu^2 I^2$, il en résulterait pour l'indice moyen de cet iodure $n = 2{,}09$, nombre assez voisin de l'indice 2,23 de l'iodure d'argent.

III. En appliquant le procédé qui vient d'être décrit à des pellicules de cuivre d'épaisseurs décroissantes, on constate qu'il ne donne plus rien pour celles dont l'épaisseur e est inférieure à 40 $\mu\mu$ (0,00004 mm) environ; quelque moyen que j'aie employé, je n'ai pu déceler aucune trace d'ioduration de ces très-minces pellicules. Voici, de ce fait, deux exemples choisis entre beaucoup d'autres:

1° Une pellicule a pour épaisseur moyenne, d'après son poids, 30 $\mu\mu$; d'après les couleurs qui se succèdent à sa surface, on juge que cette épaisseur est comprise entre 20 $\mu\mu$ au centre et 40 $\mu\mu$ sur les bords; or cette lame, maintenue pendant 3 heures dans la vapeur d'iode, refuse de s'iodurer, même en chauffant légèrement; d'autre part elle présente par transparence la même couleur que les lames de cuivre plus épaisses, et absorbe les mêmes régions du spectre (indigo et violet); enfin, placée, au contact de l'air, sur une plaque chauffée, elle s'oxyde instantanément; ces remarques, jointes au procédé employé pour sa préparation, rendent peu vraisemblable l'hypo-

thèse que la pellicule en question serait formée d'une substance autre que le cuivre.

2° En employant comme cathode, dans l'appareil à ionoplastie, un crayon vertical de cuivre dont la base est à 15 mm au dessus de la lame de verre à métalliser, on obtient sur celle-ci un dépot d'épaisseur décroissante du centre à la périphérie et qui présente la série des anneaux colorés de Newton. On protège par un écran la moitié de ces anneaux, tandis que l'autre moitié est exposée à la vapeur d'iode; on constate alors que l'ioduration a altéré la partie centrale et respecté les bords; on ne voit aucune altération jusqu'au rouge du second ordre; à partie du rouge de troisième ordre, les couleurs sont très-nettement altérées et déplacées. Je n'ose guère conclure de ces résultats les limites correspondant à l'épaisseur attaquée, en premier lieu parce que le cuivre déposé en anneaux paraît avoir une structure physique toute spéciale, et ensuite parce

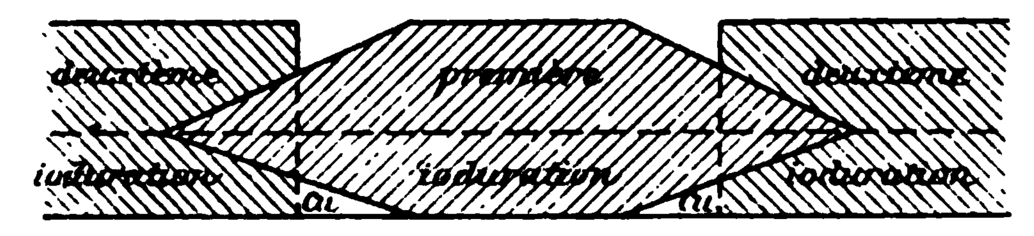


Fig. 1.

que les nombres donnés jusqu'ici pour les indices des métaux me paraissent sujets à caution.

Voici enfin des faits d'un autre ordre qui viennent confirmer l'inaltérabilité par l'iode du cuivre en lames très-minces: lorsqu'après avoir produit, sur une pellicule d'épaisseur supérieure à 40 $\mu\mu$, une série d'anneaux colorés par ioduration, on procède ensuite à l'ioduration complète de la pellicule, on devrait s'attendre à voir disparaître toute trace des anneaux précédents; or, il n'en est rien: quelque soit le mode d'ioduration employé, *il reste toujours, autour de la tache centrale d'iodure, une zône complètement ou partiellement inaltérée.*

Cet effet s'interprête aisément en admettant que la couche de cuivre très-mince (Fig. 1) laissée autour de la tache centrale par la première ioduration, est au-dessous de l'épaisseur limite pour laquelle la vapeur d'iode peut agir sur elle; tout le reste de la lame est donc attaqué dans l'ioduration totale, sauf la zône très-étroite qui borde la plage centrale.

Cette interprétation est justifiée par les remarques suivantes:

1º L'hyposulfite de soude en solution très-étendue, qui dissout l'iodure formé, laisse persister la trace de la première ioduration; cette trace paraît être constituée par du cuivre inaltéré.

2º Bien que l'iodure de cuivre soit très-peu altérable à la lumière, on pourrait attribuer à cette altération l'effet observé; or, les phénomènes restent absolument les mêmes lorsqu'on opère à l'obscurité.

3º La condition nécessaire de la persistance des anneaux est que l'ioduration totale ne commence que lorsque la première ioduration est achevée (il suffit d'ailleurs de quelques secondes d'intervalle entre les deux opérations), sans quoi la deuxième réaction n'est que le prolongement de la première, et toute trace de celle-ci disparaît.

Cette interprétation du phénomène étant adoptée, j'ai tenté d'en tirer la mesure de l'épaisseur minima révélée par les expériences précédentes. J'ai d'abord opéré comme suit: Sur une lamelle de cuivre d'épaisseur aussi uniforme que possible, on a formé six systèmes d'anneaux, ayant au centre les épaisseurs optiques suivantes

No.	1	2	3	4	5	6
$n\,e$ en $\mu\mu$	1151	948	747	600	430	306

Le No. 1 correspondait à la transformation totale du cuivre en iodure, et pour les autres, on avait arrêté l'attaque avant que la pellicule de cuivre n'eût été transpercée par l'iode. Puis, toute la lame fut iodurée Après cette opération, on put constater que les taches 1, 2, 3, étaient nettement visibles, 4 à-peine discernable; 5 et 6 n'avaient laissé aucune trace. D'après cela, la couche de cuivre incapable d'être iodurée ultérieurement aurait une épaisseur inférieure à

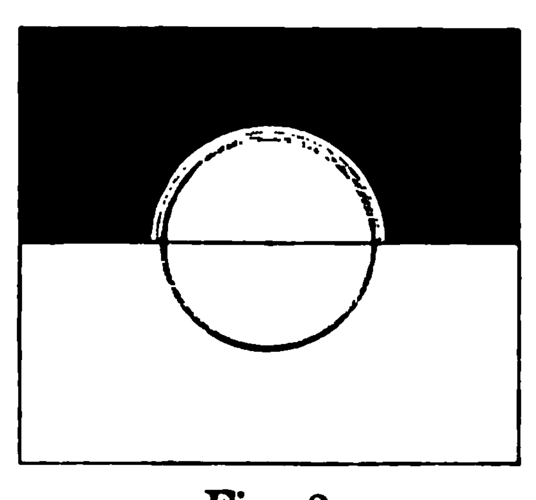


Fig. 2.

$$\frac{1151 - 600}{12,7} = 43\ \mu\mu.$$

Enfin j'ai fait sur de multiples échantillons, d'épaisseurs variables, les déterminations suivantes: sur une lamelle de

verre cuivrée, on formait, par le procédé décrit plus haut, de larges anneaux concentriques d'iodure; la lame était coupée en deux, au diamant, par le milieu des anneaux, puis l'une des moitiés était iodurée totalement, et enfin recollée à coté de l'autre moitié (Fig. 2). En examinant dans un appareil à projection l'ensemble des deux demi-lames, il était possible d'apprécier (non sans quelque incertitude) quelles couches avaient resisté à l'ioduration totale. Si $n\varepsilon$ et $n\varepsilon'$ sont épaisseurs optiques correspondant à la tache centrale et au bord extérieur de la zône qui a résisté à la deuxième ioduration, l'épaisseur maximum du cuivre inaltéré est

$$x = \frac{n(\varepsilon - \varepsilon')}{12,7}.$$

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode:

$n\varepsilon$ en $\mu\mu$	1652	1376	1258	1258	1334	747
$n\varepsilon$ „ „	1151	1101	843	826	747	332
x „ „	39	22	33	34	46	32

Je ferai remarquer en passant que les pellicules d'argent déposées par ionoplastie donnent lieu mêmes effets; une semblable lame, soumise dans l'obscurité aux opérations décrités ci-dessus, a donné $n\varepsilon = 1927$, $n\varepsilon' = 1621$, d'où

$$x = \frac{1927 - 1621}{9} = 34\ \mu\mu.$$

Ainsi, les épaisseurs limites pour l'attaque du cuivre par l'iode, déterminées par différents procédés, sont toujours du même ordre de grandeur, voisin de 40 $\mu\mu$. C'est aussi l'ordre de grandeur des couches de passage déterminées par des méthodes purement physique, comme l'étude de la résistance électrique.

Enfin, on peut résumer les résultats de la dernière partie de ce travail en disant que: *la plus petite molécule de cuivre capable de réagir chimiquement sur la vapeur d'iode, a des dimensions de l'ordre de 40 $\mu\mu$; son poids est de l'ordre de 5×10^{-13} milligramme.*

(Eingegangen 10. Juli 1903.)

10. Über Magnetisierung durch Tonerregung.

Von **Stefan Meyer** in Wien.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß magnetisierbare Körper durch Erschütterungen remanent magnetisch werden können, wenn sie während derselben dem Einflusse eines Magnetfeldes ausgesetzt sind.

Eine hübsche Art dies zu zeigen, scheint mir die zu sein, daß man die mechanischen Stöße dadurch ersetzt, daß man einen Eisenstab longitudinal oder auch transversal zum Tönen bringt, während er in der Richtung des Erdfeldes, oder der Horizontalkomponente desselben, gehalten wird.

Streicht man ihn mit einem kolophonierten Lappen zum longitudinalen Tönen an, so genügt in der Regel bei den käuflichen Eisenstäben ein einmaliges Streichen, um einen relativ kräftigen Magneten zu erhalten, dessen Pole durch das Erdfeld definiert sind, wie dies mit einer gewöhnlichen Magnetnadel leicht nachgewiesen werden kann. Dreht man dann den Stab um, so daß der entstandene Nordpol gegen Süden zeigt, so genügt wieder ein- oder zweimaliges Streichen, um ihn umzumagnetisieren. Dabei ist es gleichgültig, ob man den Grundton oder einen Oberton anregt und man erhält auch dasselbe Resultat, wenn man statt der Longitudinaltöne mit einem Violinbogen transversale Töne hervorruft.[1])

Die Polmaxima liegen aber dabei nicht an den Enden, bez. den durch die Stabform allein bedingten Orten. Man darf annehmen, daß in erster Annäherung die Magnetisierung

1) Einen verwandten Versuch, die periodische Änderung des temporären Magnetismus eines Stabes durch longitudinale Schwingungen an einem Elektrodynamometer nachzuweisen, hat E. Warburg, Pogg. Ann. **139**. p. 499. 1870 beschrieben. Die Bemerkung in Winkelmanns Handbuch 1. Aufl. III/$_2$ p. 254 betreffs der Transversalschwingungen kann sich nur auf die spezielle Anordnung Warburgs beziehen. In unserem Falle sind die Ergebnisse ganz unzweideutig.

proportional der Erschütterung und proportional dem magnetisierenden Felde ist. Für den longitudinalen Grundton eines Stabes mit zwei freien Enden, in welchem Falle die Erschütterung in der Mitte ihr Maximum hat und an den Enden gleich Null ist, wird aus dem Produkt der zwei genannten Einwirkungen demnach in der Mitte und an den Enden kein Magnetismus auftreten, derselbe wird hingegen im ersten und dritten Viertel sein Maximum erreichen. Auch beim ersten Oberton, mit den Knoten in den Vierteln der Länge werden die Maxima entweder in diesen Vierteln oder nahe an denselben, gegen die Enden zu ein wenig verschoben, liegen müssen und die gleichen Verhältnisse treten bei Transversaltönen eines an beiden Enden fixen Stabes oder seines ersten Obertones auf. Bei den höheren Obertönen, bei welchen die äußersten Erschütterungsmaxima von der Mitte entfernter liegen, müssen entsprechend dem obigen Produkte die Pole mit steigendem Tone allmählich gegen die Enden zu wandern.

Alle diese Erscheinungen lassen sich an gewöhnlichem Stangendraht mit Leichtigkeit zeigen, nur sind die Maxima einigermaßen flach, so daß ihre Lage nicht sehr genau bestimmt werden kann und es ist auch der käufliche Eisenstangendraht, der sich im übrigen sehr gut zu diesen Demonstrationsversuchen eignet, nicht homogen genug, um nicht hierdurch gewisse Unsicherheiten in die Beobachtungen hineinzutragen. Die ausgeführten Messungen bestätigen jedenfalls in erster Annäherung das oben Gesagte. Bei verschiedenen Stäben von der Länge 254 cm lagen beispielsweise für den Grundton und ersten Oberton die Maxima zwischen 60 und 70 cm von den Enden entfernt, für den zweiten Oberton war die entsprechende Distanz bei ca. 40—50 cm. Bei diesen Versuchen wurde immer wiederholt die Stabrichtung verkehrt und es erwies sich auch, daß anfänglich — vermutlich durch das Abzwicken oder Schneiden an den Enden — vorhandene Magnetismen sich verloren, um gegen die angegebenen Pole hinzuziehen.[1])

1) Möglicherweise steht damit auch die Beobachtung von Loomis, Sill. Journ. 15. p. 179 in Zusammenhang, daß bei steigender Temperatur der Magnetismus sich nicht proportional ändert, sondern die Attraktionszentren gegen die Mitte rücken.

Außer den genannten Umständen scheint jedoch auch noch eine Abhängigkeit von den Dimensionen der Stäbe eine Rolle zu spielen.

So ergab sich für die gleiche Länge von 254 cm bei kreisförmigem Querschnitt vom Durchmesser d ein Abstand der Polmaxima a von den Enden wie folgt:

d	a
1,2 cm	80—90 cm
1,03	70—80
0,95	ca. 70
0,81	ca. 70
0,6	ca. 60
0,45	ca. 60

d. h. mit abnehmendem Querschnitt scheinen die Maxima gegen die Enden hinzurücken.

Daß in diesem Erscheinungsgebiete jedenfalls auch noch kompliziertere Verhältnisse vorhanden sein mögen, geht zudem schon aus den, den hier beschriebenen Versuchen reziproken Beobachtungen von K. Honda und S. Shimizu [1]) über das Tönen ferromagnetischer Drähte in wechselnden magnetischen Feldern hervor.

Eine exakte Bestimmung der Abhängigkeit von den Dimensionen ließe sich nur bei wohldefinierten homogenen Eisensorten durchführen.

Wien, Institut für theoretische Physik.

1) K. Honda und S. Shimizu, Phil. Mag. 4. p. 645. 1902.

(Eingegangen 12. Juli 1903.)

11. Apparate zur Versinnlichung der kinetischen Wärmetheorie.

Von **Leop. Pfaundler** in Graz.

Wenn ich im nachfolgenden Apparate zur Nachahmung derjenigen Bewegungsvorgänge beschreibe, welche unseren Anschauungen in der kinetischen Wärmetheorie zugrunde liegen, so bin ich mir wohl bewußt, damit mehr dem Unterrichte als dem Fortschritte der Wissenschaft zu dienen. Dennoch glaube ich, daß der Wert von Apparaten oder Modellen zur Nachahmung physikalischer Vorgänge, die unserer direkten Beobachtung unzugänglich sind, auch in wissenschaftlicher Beziehung nicht unterschätzt werden darf; denn da sie die Phantasie wirksam unterstützen, so haben sie schon mehrmals den Anstoß zu einer Erweiterung unserer wissenschaftlichen Vorstellungen gegeben. So hat z. B. seinerzeit der Fesselsche Wellenapparat für die Polarisation des Lichtes solche Erfolge gehabt. Nach O. J. Lodge hat ein Modell zur Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde den Anlaß zu Maxwells Theorie des Lichtes gegeben. Solcher Beispiele ließen sich noch mehrfach aufführen. Wir sehen auch, daß sich hervorragende Physiker mit der Erfindung solcher Modelle abgegeben haben, woraus wir schließen dürfen, daß dieselben nicht allein für den Schulmeister, sondern auch für den Forscher von Interesse sein können. Ich verweise auf die zahlreichen Modelle zur Versinnlichung elektrischer Vorgänge von Lodge, auf das Modell zu den zyklischen Bewegungen von Boltzmann, auf die Wellenmaschine von Mach und viele andere. Auch der Umstand, daß die Pflege der kinetischen Gastheorie, abgesehen von den tiefsinnigen und gründlichen Arbeiten von L. Boltzmann, G. Jäger u. a., seit einiger Zeit zurückgestellt worden ist, kann mich nicht abhalten, einschlägige Modelle zu beschreiben; denn ich habe die Überzeugung, daß man auf diese Theorie immer wieder zurückkommen wird, so-

lange es überhaupt eine Atomtheorie gibt. Es hat nicht den Anschein, daß wir die letztere bald werden entbehren oder durch eine bessere ersetzen können.

Modell I zur Darstellung der kinetischen Gastheorie von Krönig und Clausius.

An einem rechteckigen schmiedeeisernen Rahmen *R R'* (Fig. 1) von ungefähr 30 und 20 cm Seite sind ringsherum an der Außenseite eine Anzahl stählerner Lamellen *f f* angeschraubt, deren obere Enden an rechtwinklig umgebogenen Stielen je zwei Metallkugeln *K K* von 12 mm Durchmesser tragen.

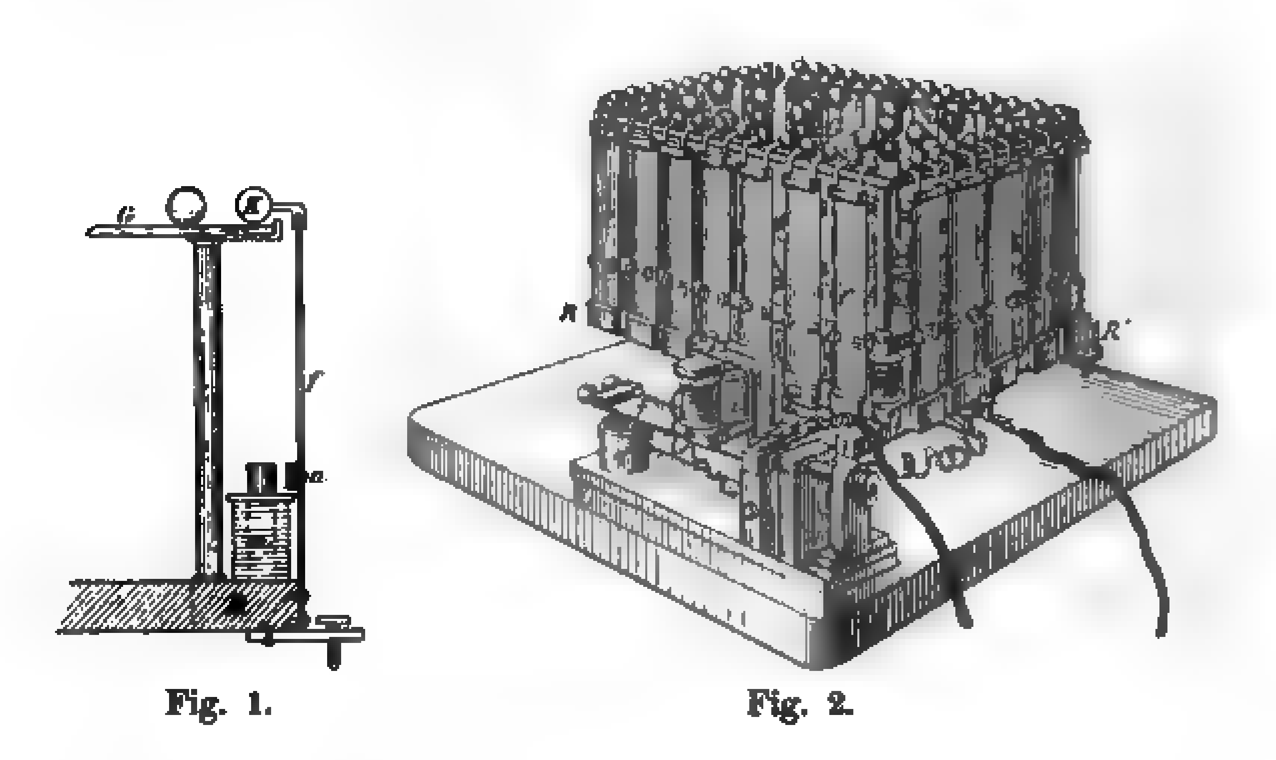


Fig. 1. Fig. 2.

Sämtliche Kugeln bilden wiederum ein Rechteck von ungefähr 20 und 30 cm Seitenlänge. Die federnden Stahllamellen tragen in 4 cm Höhe an der Innenseite eiserne Anker *a a*, welche den Polen von Elektromagneten *m* gegenüberstehen, die alle hintereinander von einem Strome (5 Akkumulatoren) durchflossen, abwechselnd nord- und südmagnetisch werden. Fig. 2 gibt einen Vertikalschnitt durch die Lamelle. Der Strom wird durch eine separat aufgestellte ebensolche schwingende Lamelle *f'*, welche mit Quecksilberkontakt versehen ist, bei jeder Schwingung einmal elektromagnetisch unterbrochen und wiederhergestellt. Durch die Schraube *s* wird der freischwingende Teil der Feder *f'* in ihrer Länge und dadurch in ihrer Schwingungsdauer so reguliert, daß sie mit den gleich abgestimmten Federn *f* über-

einstimmt. Die letzteren kommen hierdurch in heftige und anhaltende Schwingungen, welche dann und wann Schwebungen ausgesetzt sind, so daß sie periodisch stärker und schwächer schwingen. Unterhalb der Ebene der Kugeln ist eine starke Glastafel *G* mittels dreier Säulchen aufgestellt, so daß die Kugeln über deren Rand aus- und einschwingen.

Mit diesem Apparate kann nun folgendes gezeigt werden:

1. *Bewegung gleichartiger Gasmolekeln in einem Gefäße mit erwärmten Wänden.* Man wirft eine Anzahl bis zu 20 freier, elastischer Kugeln gleicher Größe aus Marmor auf die Glasplatte. Dieselben erhalten bei der Berührung mit den schwingenden Randkugeln Stöße und fahren, vielmals unter sich zusammenstoßend, in dem Raume hin und her. Die Verluste an lebendiger Kraft, die sie durch die geringe Reibung erleiden, werden durch den fortwährenden Zuschuß von den Rändern her ausgeglichen, so daß alsbald ein stationärer Zustand eintritt, bei welchem eine mittlere lebendige Kraft derselben durch längere Zeit konstant erhalten wird, die durch Änderung der Stromstärke etwas erhöht oder vermindert werden kann. Es zeigt sich dabei ganz nett, wie die einzelnen Kugeln die verschiedensten Geschwindigkeiten annehmen, die sie beim Stoße austauschen. Verfolgt man eine besonders gefärbte Kugel, so sieht man, daß sie selten einen längeren ungestörten Weg von einem Rande zum gegenüberstehenden zurücklegt, indem die mittlere Weglänge infolge der Zusammenstöße eine viel kürzere ist. Man überzeugt sich durch Abzählen während einer längeren Zeit, daß durchschnittlich alle Randkugeln gleich oft von Stößen getroffen werden.

2. *Allmähliche Erwärmung eines auf dem absoluten Nullpunkt befindlichen Gases durch die Gefäßwände.* Man sammelt bei unterbrochenem Strom alle Kugeln in der Mitte der Glastafel (welche genau horizontal gestellt ist), versetzt dann die Randkugeln in Schwingung und wirft eine einzige Kugel an den Rand. Sie vermittelt dann allmählich die Bewegung sämtlicher Kugeln, welche binnen wenigen Sekunden in stationäre Bewegung geraten.

3. *Kondensation von Dämpfen.* Man hemmt durch Anlegen der Hand die Schwingungen einer Anzahl von benachbarten Randkugeln, was ihrer Abkühlung entspricht. Sofort sammeln

sich die frei beweglichen Kugeln in deren Nähe und kommen zur Ruhe.

4. *Diffusion.* Man legt bei ruhenden Randkugeln auf die beiden Hälften der Glasplatte verschieden gefärbte Kugeln. So wie die Schwingungen der Randkugeln beginnen, tritt alsbald eine vollständige Vermischung der freien Kugeln ein.

5. *Zwei Gase von verschiedenem Molekulargewicht.* Man nimmt die Hälfte der Kugeln aus Stahl, die andere Hälfte aus Marmor (oder aus Marmor und Holz). Man bemerkt sofort, daß sich die leichteren Kugeln schneller bewegen und daher auch rascher in die schwereren diffundieren.

6. *Wirkung auf einem Kolben.* Man setzt quer über die Mitte der Glastafel einen Stab aus elastischem Materal mit quadratischem Querschnitt und gibt auf beide Seiten gleich viele gleich schwere Kugeln. Der Stab (Kolben) bleibt im wesentlichen an seiner Stelle. Man gibt auf die eine Seite mehr Kugeln als auf die andere, der Stab wird gegen die letztere verschoben. Dieses Experiment gelingt weniger vollkommen, weil die Zahl der Kugeln zu gering ist, als daß die Ergebnisse der Wahrscheinlichkeitsrechnung zum sicheren Ausdruck kämen. Dazu müßte der Apparat größer gebaut werden.

7. *Gas, welches der Schwere ausgesetzt ist.* Man neigt mittels der Stellschrauben den Apparat schief, so daß eine Schmalseite tiefer zu stehen kommt.

Der Leser wird leicht noch weitere Versuche auffinden.

Modell II zur Darstellung der Wärmebewegung in festen Körpern.

Eine Anzahl Bleikugeln ist in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise gegenseitig durch federnde Spiralen verbunden und das Ganze an Schnüren frei aufgehängt. Man zeigt:

1. *Bewegung des ganzen Körpers (geordnete Bewegung).* Ein sanfter Stoß mit der flachen Hand versetzt den ganzen Körper in Schwingungen, ohne daß die einzelnen Kugeln in merkliche Schwingung geraten.

2. *Erzeugung von Wärme durch Stoß, innere Wärmeleitung.* Ein rascher Stoß auf eine einzelne Kugel pflanzt sich rasch durch den ganzen Körper fort und versetzt alle Kugeln in länger andauernde schwingende Bewegung um ihre Ruhelagen.

3. *Äußere Wärmeleitung.* Ein so „erwärmter“ Körper überträgt einen Teil seiner Wärmebewegung auf einen zweiten, mit dem er in Berührung gebracht wird.

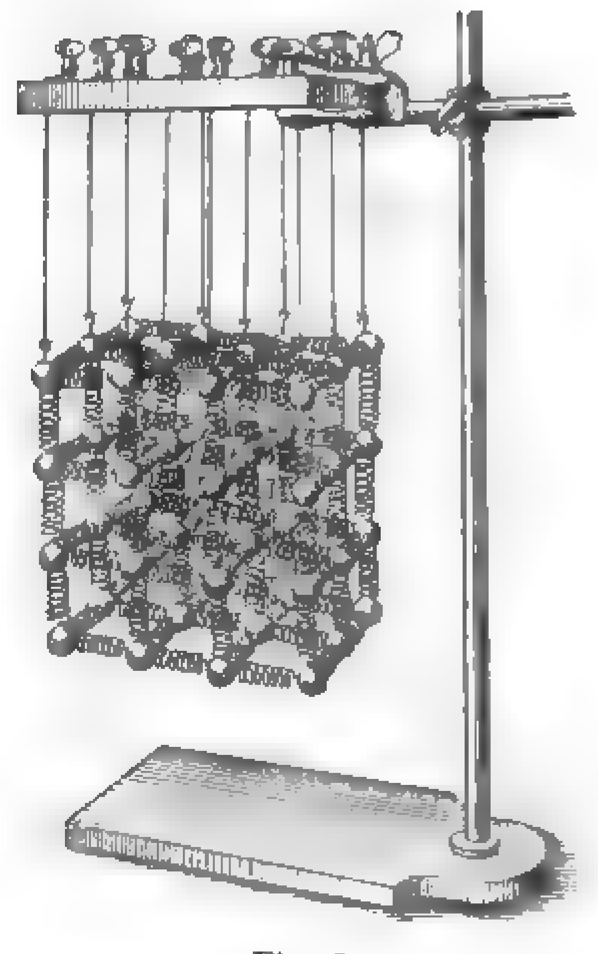


Fig. 3.

Sowie jeder Vergleich hinkt, so hinkt auch jedes Modell. Wir können z. B. nicht hindern, daß die innere Reibung die Bewegung der Kugeln bald zum Erlöschen bringt. Ihre lebendige Kraft wird dann wirklich in Wärme verwandelt, während die lebendige Kraft der Moleküle nicht in Wärme verwandelt werden kann, da sie selbst als die Wärme anzusehen ist. Das letztere Modell kann auch benützt werden, um die Vorstellung von der Konstitution des Äthers zu erleichtern, der sich wie eine Gallerte verhält.

Die Wärmebewegung in den flüssigen Körpern nachzuahmen, dürfte schwer gelingen.

Graz, Juli 1903.

(Eingegangen 18. Juli 1903.)

12. Ein besonderer Fall des Leuchtens von verdünntem Gase in einem breiten Glasrohr.

Von J. **Borgmann** in St. Petersburg.

Eine meiner früheren Mitteilungen[1]) enthielt das Ergebnis meiner Beobachtungen über das Leuchten Geisslerscher und Lecherscher (elektrodenloser) Röhren, welches durch die *nicht* geschlossene Sekundärspule eines Induktors bewirkt wird. Die Beobachtungen ergaben, daß solch ein Rohr, welches *auf isolierender Unterlage* in der Nähe eines Drahtes oder einer zweiten, mit *einem* Induktorpol verbundenen Geisslerschen Röhre aufgestellt ist, beim Ingangsetzen des Induktors nur dann zu leuchten anfängt, wenn die Längsachse des Rohres den dabei entstehenden elektrischen Kraftlinien wechselnder Richtung parallel ist, oder doch nur einen kleinen Winkel mit ihnen bildet. Das dabei in gewöhnlichen Geisslerschen oder elektrodenlosen Lecherschen Röhren entstehende Leuchten bleibt sich gleich, unabhängig von der Richtung des Primärstromes des Induktors. Anders ist es bei langen und breiten Röhren, welche bis auf hundertstel Millimeter Druck evakuiert sind und wenn die Induktorpole durch eine Funkenstrecke verbunden sind. Das in einem breiten auf Paraffinständern isolierten Rohre entstehende Leuchten ist verschieden bei verschiedener Richtung des Primärstromes des Induktors. Der Unterschied im Leuchten besteht teilweise in der Form desselben, hauptsächlich aber in den räumlichen Dimensionen des Leuchtens im Rohr. Nach dem Aussehen des Leuchtens kann man die Richtung des Primärstromes des Induktors, d. h. die Ladung des Poles bestimmen, an welchen der isolierte Draht angeschlossen und welcher in einiger Entfernung vom Rohr auf-

---

1) J. Borgmann, Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. **31**. 1900; Beibl. **24**. p. 306. 1900.

gehängt ist. Die hier beschriebene Erscheinung bemerkte ich zufällig während meiner Beobachtungen über das Leuchten eines verdünnten Gases rings um einen mit einem Induktorpol verbundenen Draht[1], während beide Induktorpole durch eine Funkenstrecke verbunden waren. Das Rohr, welches zu den hier zu beschreibenden Beobachtungen diente, war 114 cm lang bei 6,3 cm äußerem Durchmesser. Dasselbe enthielt parallel der Längsachse einen dünnen Platindraht, welcher jedoch in meinen Versuchen an nichts angeschlossen war. An die äußere Rohrwandung war ebenfalls parallel der Längsachse und längs dem ganzen Rohr ein schmaler Stanniolstreifen aufgeklebt. Das Rohr war horizontal auf Paraffinblöcken, welche ihrerseits auf umgekehrten hohen Glasböcken ruhten, also ziemlich hoch über der Tischoberfläche aufgestellt.

In einer Entfernung von nahezu 1 m von diesem Rohr befand sich ein dünner Draht, welcher den Draht jenes Rohres, welches der Hauptgegenstand meiner damaligen Untersuchung war, mit dem Induktorpole verband. Es erwies sich, daß beim Ingangsetzen des Induktors auch das breite Rohr zu leuchten begann. Das Leuchten war intensiver und verbreitete sich über einen größeren Teil des Rohres, wenn der Draht vom positiven Induktorpol führte. Das Leuchten gewann an Kraft, wenn der Stanniolstreifen an der Rohroberfläche geerdet war. Auch in diesem Fall war das Leuchten verschieden bei verschiedener Richtung des Primärstromes im Induktor. Das Rohr leuchtet auch dann, wenn der Platindraht in ihm gleichfalls geerdet ist. Ebenso blieb in diesem Fall der merkliche Unterschied des Leuchtens bei verschiedener Richtung des Primärstromes bestehen. Interessant ist es, daß das Anfassen des zweiten Induktorpoles, welcher immer geerdet war, einen merklichen Einfluß auf das Leuchten ausübte: die Länge der leuchtenden Strecke wurde kürzer. Die gleiche Wirkung hatte sogar das Anfassen des Drahtes, welcher den schmalen Stanniolstreifen mit dem Hahn der Wasserleitung, also mit der Erde verband. Das Anfassen fand in ziemlicher Entfernung vom Stanniolstreifen statt.

---

1) J. Borgmann, Phys. Zeitschr. 2. p. 659. 1901; 3. p. 483 u. 565. 1902; 4. p. 558. 1903.

Es erwies sich, daß die Wirkung eines Magnetfeldes auf das Leuchten verschieden ist, je nachdem ob das Leuchten von

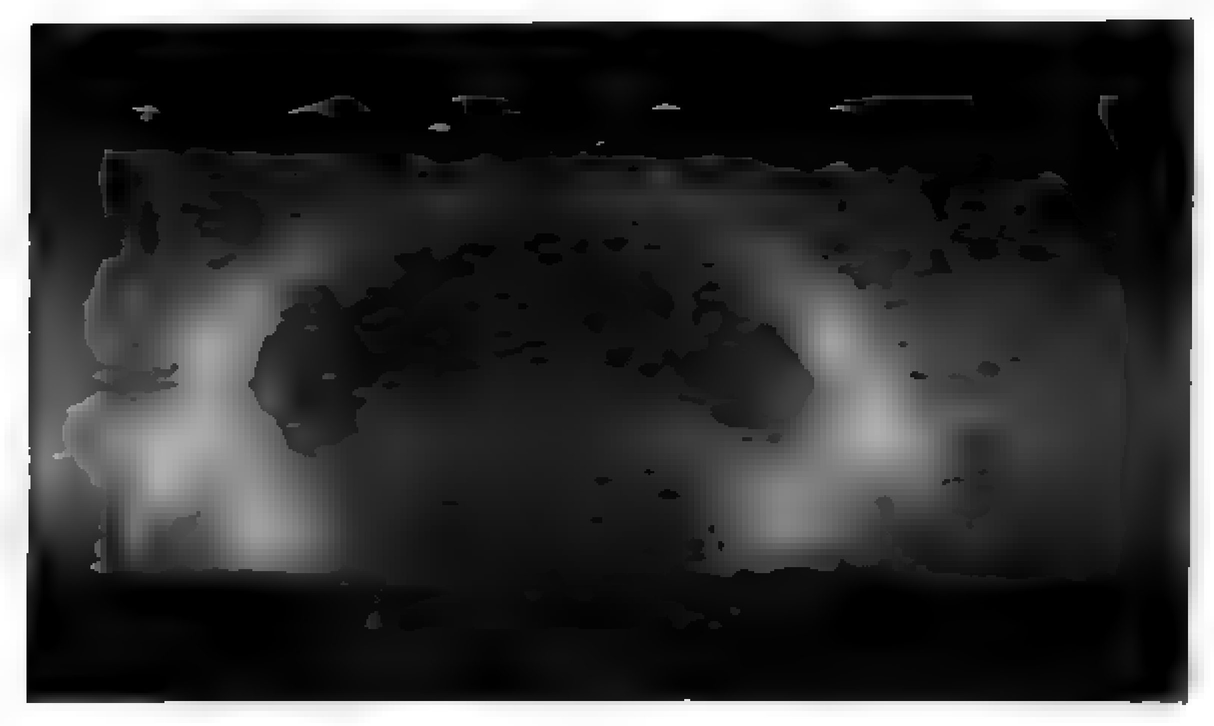


Fig. 1.

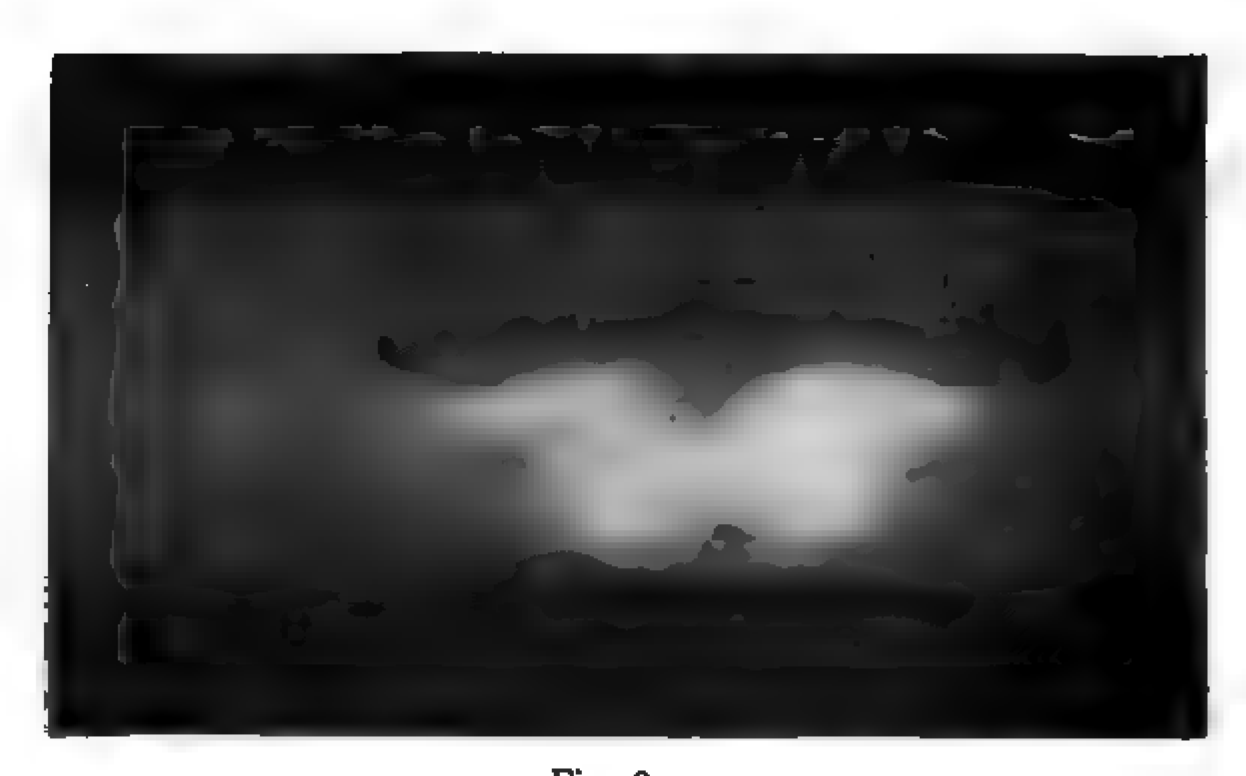


Fig. 2.

einem positiven oder von einem negativen Induktorpol hervorgerufen wurde. Der Unterschied ist besonders fühlbar, wenn der Stanniolstreifen geerdet ist, und wenn die Kraftlinien des einwirkenden magnetischen Feldes der Längsachse des Rohres

parallel sind, d. h. wenn der Elektromagnet von Plücker so unter dem Rohre aufgestellt ist, daß die Längsachse des Rohres in der senkrechten Ebene liegt, welche durch die Achsen der Schenkel des Elektromagneten gebildet ist.

Fig. 1 ist eine Autotypie nach einem Negativ (Exposition 15 Min.), welches das Leuchten im Rohr in dem Falle darstellt, wenn der negative Induktorpol wirksam ist.

Fig. 2 ist eine Autotypie nach einem Negativ (Exposition gleichfalls 15 Min.), welches das Leuchten im Rohr darstellt, wenn der wirksame Induktorpol positiv ist.

Beide Figuren verhalten sich zueinander wie ein negatives und ein positives Bild. Beide zeigen deutlich die Wirkung des Magnetfeldes, aber Fig. 1 zeigt einen hellen Bogen in der Richtung der Kraftlinien, welche die Mitten der horizontalen Endflächen der Schenkel des Elektromagneten verbinden. Fig. 2 zeigt denselben Bogen, aber dunkel. Umgekehrt ist der Zwischenraum zwischen den Schenkeln des Elektromagneten im ersten Falle dunkel, im zweiten intensiv leuchtend.

Zusammenfassend: Das Leuchten eines verdünnten Gases in einem breiten Glasrohr in einem intermittierenden, elektrischen Felde ist verschieden beim Wechseln der Richtung des Feldes. Der Unterschied zeigt sich besonders in der Wirkung des magnetischen Feldes auf das Leuchten.

St. Petersburg, Universität, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 20. Juli 1903.)

13. Zur Demonstration der Klanganalyse.

Von **Paul Czermak** in Innsbruck.

Bereits in den achtziger Jahren benutzte L. Boltzmann zur Demonstration der Obertöne, welche bei Saiten auftreten, wenn dieselben in der Mitte oder im ersten Drittel gezupft werden, ein mechanisches Modell. Dasselbe besteht aus einer Reihe von Pendeln, welche die Partialtöne der Saite darstellen. Durch symmetrische oder unsymmetrische Deformierung der Sinusschwingung des Grundtones läßt es sich nun zeigen, daß im ersten Falle die ungeradzahligen Obertöne nicht ins Mitschwingen kommen, während im zweiten Falle wieder jene Obertöne fehlen, welche ihre Knoten an der Zupfstelle haben. J. Klemenčič führte diesen Apparat bei der Naturforscherversammlung in München im Jahre 1899 vor und fand derselbe berechtigte Anerkennung. Mit keinem anderen Apparate kann dieser ziemlich komplizierte Vorgang so klar und anschaulich vorgeführt werden. Klemenčič hatte die Absicht, diese Methode im Einvernehmen mit Hrn. Boltzmann ausführlich zu beschreiben, doch kam er nicht mehr zur Ausführung dieses Vorsatzes. Da ich seinerzeit als Assistent Boltzmanns Gelegenheit hatte, diesen Apparat kennen zu lernen und das Modell, welches Klemenčič in München vorführte, nach meinen Angaben gemacht wurde, so glaube ich vielen Experimentatoren einen Dienst zu erweisen, wenn ich hier das Versäumnis nachhole.

Da es mich nun stets sehr interessiert hatte, in welchem Maße die einfache Sinusschwingung des Grundtones beim Boltzmannschen Apparate deformiert wird, konstruierte ich eine Vorrichtung, welche gestattet die Grundschwingung und die deformierten Schwingungen graphisch darzustellen.[1] Es ist

[1] Diesen Apparat hatte ich für die Demonstration bei der Naturforscherversammlung in München 1899 vorbereitet, war aber an deren Besuche verhindert, weshalb ich hier die Sache nachtrage.

dabei überraschend, eine wie geringe Deformation bereits genügt, um gewisse Obertöne deutlich hervortreten zu lassen.

Ich will daher zunächst *Boltzmanns Pendelapparat* beschreiben.

Ein gewöhnliches Pendel *P*, Fig. 1, mit schwerer Linse, von ungefähr einer Sekunde Schwingungsdauer, ist an einem soliden Ständer *S* aufgehängt. An demselben läßt sich in der Nähe der Aufhängeschneide ein längerer Stift *s* mit Hilfe einer kleinen Klammer feststellen. Wird das Pendel zu Schwingungen angeregt, so macht *s* natürlich eine genaue einfache Sinusbewegung.

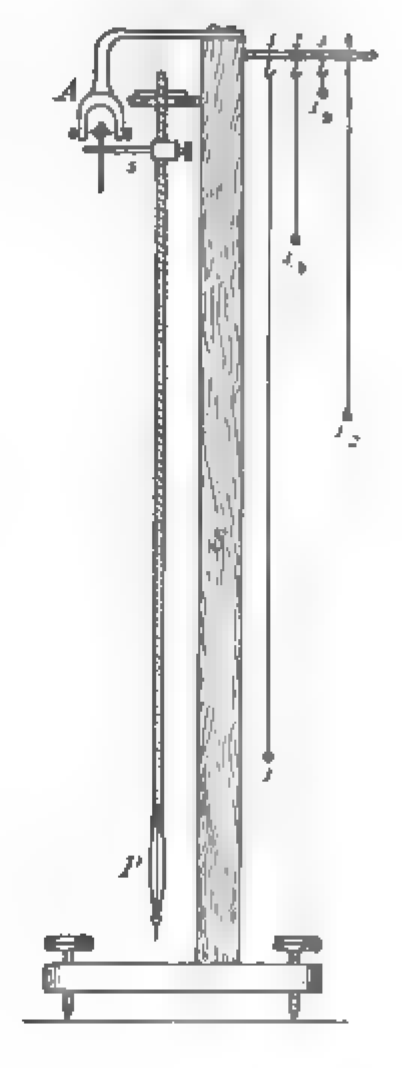


Fig. 1.

Nun ist eine Reihe von Fadenpendeln vorbereitet, von denen das erste mit *P* genau abgestimmt ist. Es repräsentiert den Grundton. Das zweite ist nur ein Viertel so lang, schwingt daher doppelt so schnell, ein drittes hat ein Neuntel der Länge und schwingt daher dreimal so schnell. Außerdem ist noch ein viertes Pendel vorhanden, welches eine beliebige zwischengelegene Pendellänge hat.

Hängt man nun alle vier Pendel gleichzeitig an den Stift *s* und regt das große Pendel *P* an, so gerät nur das den Grundton repräsentierende Fadenpendel in lebhaftes Mitschwingen. Dies ist der einzige Ton, der in der Schwingung des Stiftes *s* enthalten ist.

Nun kann man an dem vorstehenden Arme *a*, zwischen Spitzen drehbar, zwei verschiedene Vorrichtungen anbringen. und zwar *zur symmetrischen Deformation* der einfachen Sinusschwingung des Stiftes *s* ein kleines Dreieck und *zur unsymmetrischen Deformation* ein kleines Hebelchen.

Das Dreieck *D*, Fig. 2, wird so eingesetzt, daß es der Stift *s* eben im oberen Winkel der Schablone berührt. Wird dann das Pendel angeregt, so nimmt der Stift *s* das Dreieck mit und ein Punkt desselben, z. B. das Häkchen *h*, führt dann

eine deformierte Sinusschwingung aus. Dieselbe ist symmetrisch deformiert, und zwar so, daß das Passieren der Ruhelage mit vergrößerter Geschwindigkeit vor sich geht, während die Geschwindigkeit gegen die Umkehrpunkte zu verlangsamt wird.

Hängt man die früheren vier Fadenpendel der Reihe nach an das Häkchen *h*, so geraten der Grundton und zweite Oberton in lebhaftes Mitschwingen, während das zweite und vierte Pendel nur hin und her geschoben werden.

Zur unsymmetrischen Deformation dient dann das Hebelchen *H*, Fig. 3, welches statt des Dreiecks *D* in den Arm *a*

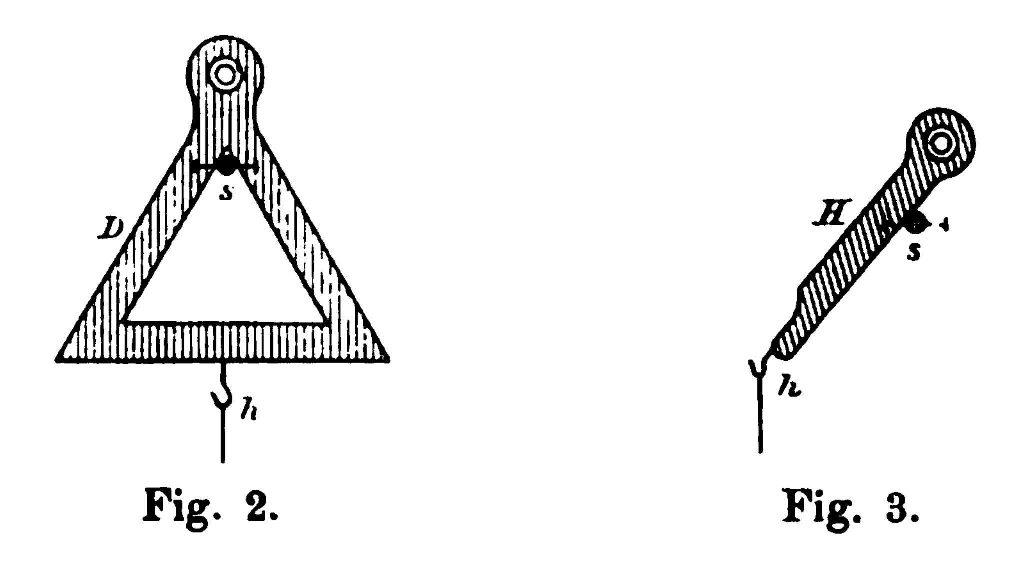


Fig. 2. Fig. 3.

eingesetzt wird. Man verstellt dann den Stift *s* so, daß er etwas aus der Mittellinie gegen links zu verschoben steht und beim Umkehren auf der rechten Seite das Hebelchen *H* gerade noch berührt. Es wird dann die Geschwindigkeit der Häkchenbewegung gerade an dieser Stelle vergrößert und gegen den anderen Umkehrpunkt verlangsamt. Von den vier angehängten Fadenpendeln geht jetzt wieder der Grundton lebhaft mit, aber auch der erste Oberton, während das dritte und vierte Pendel versagen.

Zur *graphischen Darstellung* dieser Schwingungsformen konstruierte ich folgenden Apparat.

Zunächst muß die einfache Sinusschwingung, welche der Stift *s* ausführt, aufgezeichnet werden und läßt sich dies in bekannter Weise sehr genau durch die Projektion des Schattenpunktes eines im Kreise bewegten Punktes ausführen.

Auf einer Scheibe *S*, Fig. 4, sitzt in einem Schlitze, auf verschiedenen Abstand vom Zentrum verstellbar, der Zapfen *Z*, welcher zur Verminderung der Reibung ein Röllchen trägt. Er wird durch eine starke Spiralfeder stets gegen die eine Kante eines senkrechten Schlitzes in dem Schlitten *A B* gepreßt. Dieser Schlitten läuft in vier Führungsrollen und jeder

Punkt desselben macht daher beim Rotieren der Scheibe *S* eine horizontale Pendelbewegung.

An den Schlitten ist eine Stange *C* geschraubt, welche den im Pendelapparate mit *s* bezeichneten Stift trägt. Außerdem ist auch eine wegklappbare Messingfeder *f* vorhanden, welche, mit Tinte gefüllt, auf einem vorübergleitenden Streifen Kymographenpapieres die einfache Sinuslinie sehr fein ver-

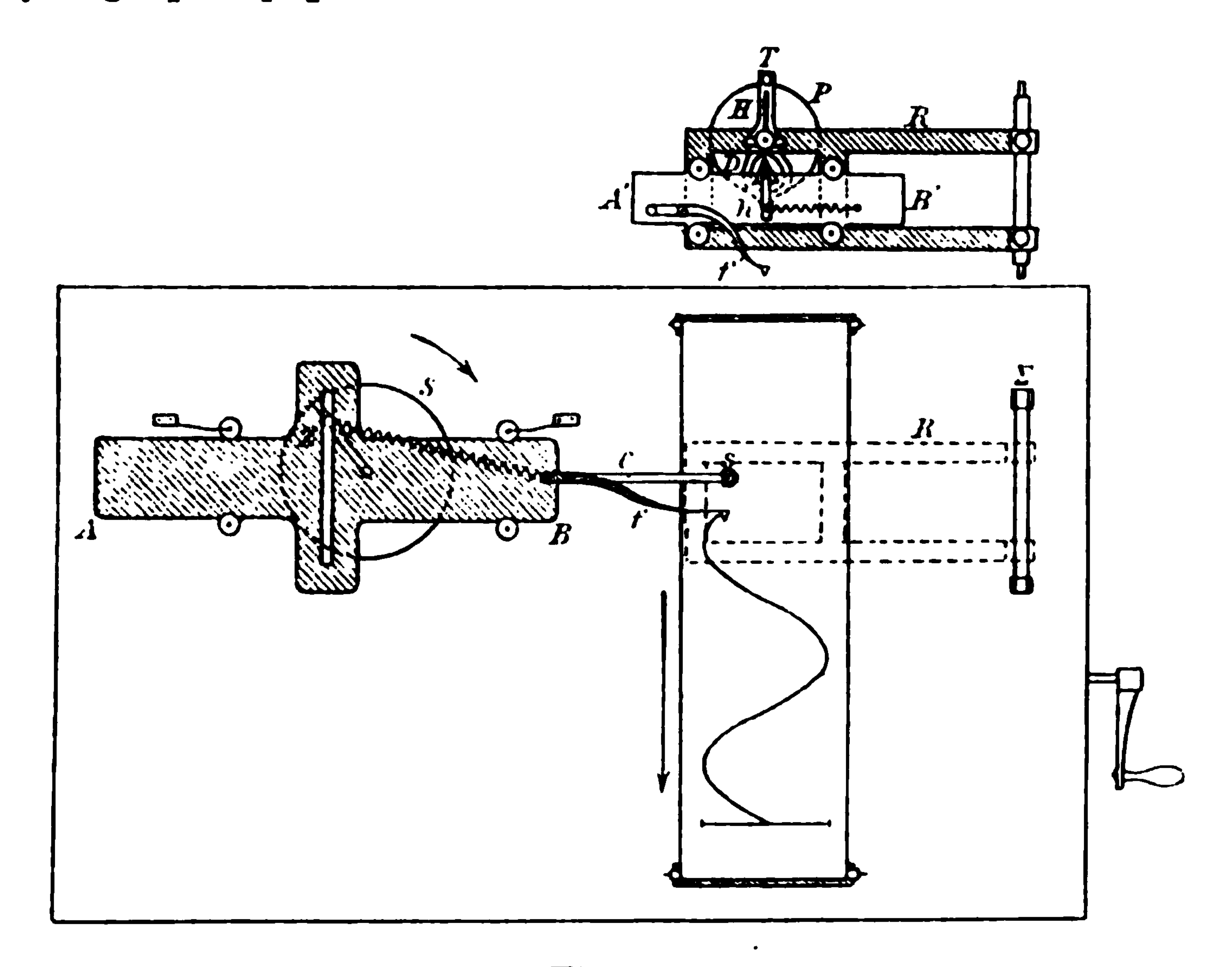


Fig. 4.

zeichnet. Der Papierstreifen ist über zwei Rollen geführt, welche mit der rotierenden Scheibe *S* durch denselben Schnurlauf verbunden sind, so daß sich diese Teile isochron bewegen müssen.

Nun ist jener Teil anzufügen, welcher die Grundtonschwingung deformiert. Zu dem Ende ist an einer Achse Σ wegdrehbar und auch in der Höhe verstellbar ein Rahmen *R* vorhanden, welcher einen zweiten Schlitten *A' B'* trägt.

In der Zeichnung ist die Stellung des Rahmens punktiert angedeutet und oberhalb derselbe ausgeführt dargestellt.

Der Schlitten ist ebenfalls zwischen vier Führungsrollen gehalten und in einem senkrechten Schlitze desselben gleitet ein Stift, welcher dem Häkchen *h* des Pendelapparates entspricht. Das symmetrisch deformierende Dreieck *D* und das

unsymmetrisch deformierende Hebelchen H sind als Schablonen in einer Scheibe P ausgeschnitten und können durch einen klemmenden Hebel T so fixiert werden, daß sie über den Stift s beim Herumdrehen des ganzen Rahmens gesteckt werden. In die Scheibe P können noch andere Schablonen geschnitten werden, z. B. Dreiecke mit anderen Winkeln, Bogen- und Kurvenstücke, geneigte Gerade etc. Mit dem Hebel T ist auch der Stift h verbunden, welcher die deformierte Sinusbewegung auf den Schlitten überträgt. Von diesem aus geht dann ebenfalls ein gebogener federnder Schreibehebel f' nach abwärts, welcher gegen den vorübergleitenden Papierstreifen angedrückt wird und die deformierte Kurve verzeichnet.

Um die Kurven gut vergleichen zu können, hat man so zu verfahren. Man zeichnet zuerst, bei abgedrehtem Rahmen R,

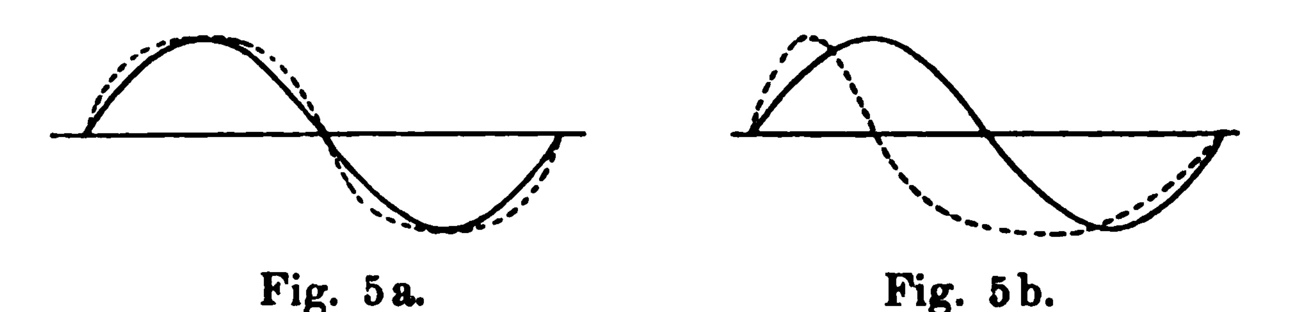


Fig. 5a. Fig. 5b.

mit einer passenden Amplitude die einfache Sinuskurve auf Pauspapier. Dann klappt man den Rahmen über, nachdem man die gewünschte Schablone eingestellt hat. Jetzt muß man die Exzentrizität des Zapfens Z so verkleinern, daß die Amplitude der deformierten Kurve ebenso groß geworden ist, wie die der einfachen Sinuslinie. Beim Einstellen des unsymmetrisch deformierenden Schlitzes H ist auch noch die Schablonenscheibe etwas nach rechts zu verschieben, was durch die in einem horizontalen Schlitze klemmbare Drehachse derselben ermöglicht wird.

Auf die so erhaltenen deformierten Kurven legt man die transparenten einfachen Sinuslinien auf und kann dann am besten die Abweichungen beurteilen.

Fig. 5a gibt die verkleinerte Reproduktion einer solchen Vergleichung der symmetrisch deformierten, Fig. 5b die der unsymmetrisch deformierten Schwingung wieder.

Innsbruck, im Juli 1903.

(Eingegangen 23. Juli 1903.)

14. Der Lichtdruck auf einen bewegten Spiegel und das Gesetz der schwarzen Strahlung.

Von **Max Abraham** in Göttingen.

L. Boltzmann[1]) hat zuerst den elektromagnetischen Lichtdruck[2]) zur thermodynamischen Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung verwandt. Die experimentelle Bestätigung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes durch die Herren O. Lummer und E. Pringsheim[3]), sowie der direkte Nachweis des Lichtdruckes durch Hrn. P. Lebedew[4]) und neuerdings durch die Hrn. E. F. Nichols und G. F. Hull[5]) zeigen, daß die nämlichen Kräfte es sind, die auf ruhende und bewegte Elektrizität in statischen oder stationären elektromagnetischen Feldern, und die in den rasch wechselnden Feldern der Lichtwellen wirken.

Die endliche Geschwindigkeit des Lichtes bedingt, daß die Kräfte der Lichtwellen das dritte Axiom Newtons nicht erfüllen; es verstreicht eine endliche Zeit, von dem Momente, wo der Lichtdruck den emittierenden Körper zurückstieß, bis zu dem Momente, wo er dem absorbierenden einen Impuls erteilt. Dennoch läßt sich der Satz von der Erhaltung der Bewegungsgröße in gewissem Sinne aufrecht erhalten; man hat, neben der Bewegungsgröße der Materie, eine *„elektromagnetische Bewegungsgröße“*[6]) der Lichtwellen in Rechnung zu ziehen. Wird Strahlung in den Raum hinausgesandt, so wird die Bewegungsgröße der ponderablen Massen in elektromagnetische Bewegungsgröße verwandelt; sie bleibt gewissermaßen latent, bis sie, bei der Absorption der Strahlung, von der Materie zurückgewonnen wird. Die elektromagnetische Bewegungsgröße

---

1) L. Boltzmann, Ann. d. Phys. 22. p. 291. 1884.
2) J. Cl. Maxwell, Treatise 2, Art. 792.
3) O. Lummer und E. Pringsheim, Ann. d. Phys. 63. p. 395. 1897.
4) P. Lebedew, Ann. d. Phys. 6. p. 433. 1901.
5) E. F. Nichols und G. F. Hull, Ann. d. Phys. 12. p. 225. 1903.
6) M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. p. 125. 1903.

ist ein Vector, der dem Strahle parallel gerichtet ist; sein Betrag ist, für eine ebene Welle, gleich der mitgeführten elektromagnetischen Energie, dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit. Nach der alten Emissionstheorie wäre der Quotient aus Bewegungsgröße und Energie doppelt so groß, der Lichtdruck wäre daher der doppelte [1]); die elastische Lichttheorie dagegen erklärt den Lichtdruck überhaupt nicht, da sie keine longitudinale Komponente der Bewegungsgröße den Lichtwellen zuschreibt.

Wir behandeln folgendes Problem: Ein dünnes Lichtbündel von gegebener Richtung, Helligkeit und Farbe treffe auf eine ebene, vollkommen spiegelnde Platte, die sich senkrecht zu ihrer Ebene mit beliebiger Geschwindigkeit bewegt; gesucht sind Richtung, Helligkeit und Farbe des reflektierten Bündels, sowie der Druck, der auf die Platte wirkt. Dieses Problem ist auf das engste mit der Theorie der schwarzen Strahlung verknüpft. Die Beziehung, die zwischen den Helligkeiten, Temperaturen und Schwingungszahlen jedes der beiden Bündel besteht, ist nichts anderes, als das sogenannte *„Verschiebungsgesetz“*. Herr W. Wien [2]), dem man dieses Gesetz verdankt, beschränkt sich bei dem Beweise stets auf sehr geringe Geschwindigkeit der spiegelnden Fläche; er setzt den Lichtdruck auf den bewegten Spiegel dem auf den ruhenden Spiegel wirkenden gleich, und begnügt sich mit einer ersten Annäherung für die Arbeitsleistung des Lichtdruckes und für die Änderung der Wellenlänge, die bei der Reflexion gemäß dem Dopplerschen Prinzip stattfindet. Mir schien daher eine exakte Lösung des genannten Problems, für beliebige Geschwindigkeit der bewegten Platte, erwünscht; sie führt zu einer Ableitung des Verschiebungsgesetzes, die eines idealen Spiegels nur für einmalige Reflexion bedarf, während die bisherigen Beweise annehmen müssen, daß bei den außerordentlich zahlreichen Reflexionen an den spiegelnden Wänden eines Hohlraumes kein merklicher Bruchteil der Strahlung absorbiert wird. Dabei dürfen wir freilich den Begriff der Temperatur nicht auf die Hohlraumstrahlung beschränken, sondern wir müssen ihn auf die beiden Lichtbündel, das einfallende und

1) Vgl. L. Boltzmann, Ann. d. Phys. 22. p. 293. 1884.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 52. p. 157. 1894.

das reflektierte, übertragen. Daß die ungestört im Raume sich fortpflanzende Strahlung eine bestimmte Temperatur besitzt, die sich bei der Fortpflanzung nicht ändert, hat Herr M. Planck[1]) gezeigt; einen Einwand[2]) des Hrn. W. Wien widerlegend,[3]) hat er die Reversibilität der freien Ausbreitung strahlender Energie festgestellt.

Demgemäß betrachten wir das einfallende Lichtbündel als Träger von Bewegungsgröße, Energie und Temperatur. Richtung, Helligkeit und Temperatur des reflektierten Bündels, sowie den Lichtdruck auf den bewegten Spiegel berechnen wir auf Grund des Satzes von der Bewegungsgröße, und der beiden Hauptsätze der Thermodynamik. Dabei stellen wir uns von vornherein auf den Standpunkt der Lorentzschen Theorie[4]), der einzigen, die zu einer präzisen Formulierung des Problems führt. Dieser Theorie zufolge geschieht die Lichtfortpflanzung im Raume unabhängig von der Bewegung der Körper; die spiegelnde Platte beeinflußt das Licht nur im Momente der Reflexion. Man kann von einer absoluten Bewegung des Lichtes reden; diese erfolgt nach jeder Richtung mit der gleichen Geschwindigkeit (c); sie ist es, durch welche die elektromagnetische Bewegungsgröße bestimmt ist. Von ihr zu unterscheiden ist die relative Bewegung des Lichtes gegen die Platte, die ein mitbewegter Beobachter wahrnehmen würde.

Um auf Grund der Lorentzschen Theorie die Kraft zu berechnen, welche das Licht auf den bewegten Spiegel ausübt, hat man zunächst das Feld an der Oberfläche des bewegten Leiters zu bestimmen und sodann die Kräfte zusammenzusetzen, welche in diesem Felde auf den längs der Oberfläche fließenden Leitungsstrom, und auf die senkrecht zur Fläche konvektiv bewegte Elektrizität wirken. Eine derartige Betrachtung lehrt, daß die Kraft jedenfalls senkrecht zur spiegelnden Fläche wirkt, scherende Drucke also nicht auftreten. Nehmen wir dieses Resultat — der Beweis würde hier zu weit führen — als gegeben an, so können wir den Betrag des normalen Druckes

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 723 u. 735. 1900.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 3. p. 534. 1900.

3) M. Planck, Ann. d. Phys. 3. p. 765. 1900.

4) H. A. Lorentz, Theorie d. elektrischen u. optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895.

aus der zeitlichen Änderung der im ganzen Raume enthaltenen elektromagnetischen Bewegungsgröße berechnen.

Auf die Platte falle unpolarisierte monochromatische Strahlung, von der Schwingungszahl ν_1; es sei F die Größe des entworfenen Bildes, ω_1 der kleine räumliche Öffnungswinkel des in einem jeden Punkte von F sich vereinigenden Strahlenkegels. Würde die Platte ruhen, und ihre Ebene senkrecht zur Achse des Bündels gestellt sein, so wäre die pro Sekunde auf F fallende Energie: $H_1 F \omega_1 d\nu_1$; so ist die „*Helligkeit*" H_1 der Strahlung definiert.[1]) Nun soll aber die Plattennormale mit der Achse des einfallenden Bündels einen Winkel einschließen, dessen Kosinus wir mit α_1 bezeichnen; ferner bewegt sich die Platte, senkrecht zu ihrer Ebene, mit der Geschwindigkeit $q = c . \beta$; die zur Platte normale Komponente der Relativgeschwindigkeit von Licht und Platte ist hier nicht mehr c, sondern $c\alpha_1 + q = c(\alpha_1 + \beta)$. *Es fällt* daher in der Sekunde *auf F die Energie*:

(1) $$(\alpha_1 + \beta) H_1 F \omega_1 d\nu_1 .$$

Der Betrag der in der Sekunde auf F fallenden Bewegungsgröße wird erhalten, indem der Ausdruck (1) durch die Lichtgeschwindigkeit (c) dividiert wird; ihre Richtung ist durch die absolute Richtung der Strahlung bestimmt. Es sind daher die *Komponenten der* pro Sekunde *auffallenden Bewegungsgröße*, normal und tangentiell zur Platte genommen

(1a) $$\frac{\alpha_1}{c} (\alpha_1 + \beta) H_1 F \omega_1 d\nu_1$$

und

(1b) $$\frac{\sqrt{1-\alpha_1^2}}{c} . (\alpha_1 + \beta) H_1 F \omega_1 d\nu_1 .$$

Es mag nun α_2 der Cosinus des spitzen Winkels sein, den die Achse des reflektierten Bündels mit der Plattennormale einschließt, ω_2 der kleine Öffnungswinkel des von einem jeden Punkte von F ausgehenden Strahlenkegels. Dann ist, aus Symmetriegründen:

(1c) $$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{d\alpha_2}{d\alpha_1} .$$

---

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 734, 735. 1900.

Die zur spiegelnden Fläche normale Komponente der Relativgeschwindigkeit von Licht und Platte beträgt hier $c\alpha_2 - q = c(\alpha_2 - \beta)$. Ist ferner ν_2 die Schwingungszahl, H_2 die Helligkeit des reflektierten Bündels, so ist die pro Sekunde *von F ausgehende Energie*:

$$(\alpha_2 - \beta) H_2 F \omega_2 d\nu_2. \tag{2}$$

Die *Komponenten der* pro Sekunde *von F* im reflektierten Lichte *ausgesandten Bewegungsgröße*, normal und tangentiell zur Platte genommen, sind:

$$\frac{\alpha_2}{c}(\alpha_2 - \beta) H_2 F \omega_2 d\nu_2 \tag{2a}$$

und

$$\frac{\sqrt{1-\alpha_2^2}}{c}(\alpha_2 - \beta) H_2 F \omega_2 d\nu_2. \tag{2b}$$

Da der scherende Druck null ist, müssen die zur Platte tangentiellen Komponenten (1b, 2b) der einfallenden und reflektierten Bewegungsgröße einander gleich sein:

$$\sqrt{1-\alpha_2^2}\,.(\alpha_2 - \beta) H_2 \omega_2 d\nu_2 = \sqrt{1-\alpha_1^2}(\alpha_1 + \beta) H_1 \omega_1 d\nu_1. \tag{3}$$

Die Normalkomponente der einfallenden Bewegungsgröße (1a) weist nach der Platte hin, diejenige der reflektierten Bewegungsgröße (2a) von ihr fort; die Summe dieser beiden Ausdrücke ist mithin der Kraft pF gleich zu setzen, die dem Lichtdruck das Gleichgewicht hält:

$$p = \frac{\alpha_2}{c}.(\alpha_2 - \beta) H_2 \omega_2 d\nu_2 + \frac{\alpha_1}{c}.(\alpha_1 + \beta) H_1 \omega_1 d\nu_1. \tag{4}$$

Der Energiesatz sagt aus: Die pro Sekunde von der Kraft pF gegen den Lichtdruck geleistete Arbeit ist gleich dem Überschuß der reflektierten Strahlung (2) über die einfallende (1):

$$p.q = (\alpha_2 - \beta) H_2 \omega_2 d\nu_2 - (\alpha_1 + \beta) H_1 \omega_1 d\nu_1. \tag{5}$$

Aus den letzten drei Gleichungen, in Verbindung mit (1c), sind α_2, p, H_2, ω_2 zu berechnen, ν_2 ist durch das Dopplersche Prinzip bestimmt.

Zunächst werde p aus (4), (5) eliminiert:

$$(1 - \beta\alpha_2)(\alpha_2 - \beta) H_2 \omega_2 d\nu_2 = (1 + \beta\alpha_1)(\alpha_1 + \beta) H_1 \omega_1 d\nu_1. \tag{6}$$

Hieraus, in Verbindung mit (3), folgt

$$\frac{\sqrt{1-\alpha_2^2}}{1-\beta\alpha_2} = \frac{\sqrt{1-\alpha_1^2}}{1+\beta\alpha_1}. \tag{7}$$

Diese Relation verknüpft die Kosinus α_1, α_2 der Winkel, welche die Achsen der beiden Bündel mit der Plattennormale einschließen; dieselben liegen in dem Intervalle:

$$-\beta \leqq \alpha_1 \leqq 1, \qquad +\beta \leqq \alpha_2 \leqq 1. \tag{7a}$$

Der Strahl $\alpha_1 = -\beta$, $\alpha_2 = +\beta$ streift die Platte, ohne seine Richtung zu ändern; sein Strahlungsdruck ist, nach Gleichung (4), gleich null. Für alle übrigen Strahlen gilt:

$$\alpha_1 + \alpha_2 > 0. \tag{7b}$$

Mithin folgt, auf Grund der Identität

$$\begin{aligned}(1-\alpha_2^2)(1+\beta\alpha_1)^2 - (1-\alpha_1^2)(1-\beta\alpha_2)^2 \\ = (\alpha_1+\alpha_2)\{2\beta - 2\beta\alpha_1\alpha_2 + (1+\beta^2)(\alpha_1-\alpha_2)\}\end{aligned}$$

aus (7) die Relation:

$$2\beta - 2\beta\alpha_1\alpha_2 + (1+\beta^2)(\alpha_1-\alpha_2) = 0. \tag{7c}$$

Aus dieser ergeben sich zwei neue Formen der α_1, α_2 verknüpfenden Beziehung:

$$\frac{2}{1-\beta^2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_2-\beta} + \frac{\alpha_1}{\alpha_1+\beta}, \tag{7d}$$

$$\frac{1-\beta\alpha_2}{\alpha_2-\beta} = \frac{1+\beta\alpha_1}{\alpha_1+\beta}, \tag{7e}$$

von denen bald die eine, bald die andere sich als brauchbarer erweist. Aus (7, 7e) folgt:

$$\frac{\sqrt{1-\alpha_2^2}}{(\alpha_2-\beta)} = \frac{\sqrt{1-\alpha_1^2}}{(\alpha_1+\beta)}. \tag{7f}$$

Diese Gleichung besagt: Das Verhältnis der beiden Komponenten der Relativgeschwindigkeit der Strahlung gegen die Platte ist das gleiche für das reflektierte, wie für das einfallende Licht. Es folgt hieraus das *Reflexionsgesetz:*

Im relativen Strahlengang, wie er sich einem mit der Platte sich bewegenden Beobachter darbietet, *ist der Reflexionswinkel gleich dem Einfallswinkel.* Man übersieht leicht, daß die absolute Richtung des reflektierten Strahles einen kleineren

Winkel mit der Normalen der Platte einschließt, als die absolute Richtung des einfallenden.

Aus (6), (7e) folgt:

$$\frac{H_2\,\omega_2\,d\,\nu_2}{H_1\,\omega_1\,d\,\nu_1} = \left(\frac{\alpha_1 + \beta}{\alpha_2 - \beta}\right)^2 . \tag{8}$$

Ferner ergibt sich aus (4), in Verbindung mit (7d) der Lichtdruck:

$$p = \frac{2}{c} \cdot \frac{(\alpha_1 + \beta)^2}{1 - \beta^2} \cdot H_1\,\omega_1\,d\,\nu_1 . \tag{9}$$

Der Lichtdruck wird unendlich für $\beta = 1$, d. h. wenn die Geschwindigkeit der Platte die Lichtgeschwindigkeit erreicht; die gegen den Lichtdruck zu leistende Arbeit würde hier unendlich werden. Daraus folgt der Satz: *Fällt auf die spiegelnde Vorderseite der Platte eine noch so geringe Strahlung, so kann die Geschwindigkeit der Platte die Lichtgeschwindigkeit niemals erreichen.*

Die Schwingungszahlen ν_1, ν_2 beziehen sich auf die an einem im Raume festen Punkte stattfindenden Schwingungen. An der Oberfläche der bewegten Platte mögen Schwingungen von der Zahl ν pro Sekunde stattfinden; ihre Zahl ist die gleiche für die vom einfallenden, und die vom reflektierten Lichte herrührenden Schwingungen; denn beide sind miteinander durch gewisse, in den Feldstärken lineare Grenzbedingungen verknüpft. Es folgt, nach dem Dopplerschen Prinzip:

$$\nu = \nu_1 (1 + \beta\,\alpha_1), \qquad \nu_2 = \frac{\nu}{1 - \beta\,\alpha_2},$$

daher, mit Rücksicht auf (7e):

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{1 + \beta\,\alpha_1}{1 - \beta\,\alpha_2} = \frac{\alpha_1 + \beta}{\alpha_2 - \beta} . \tag{10}$$

Aus (1c) folgt durch Differentiation von (7d):

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{d\,\alpha_2}{d\,\alpha_1} = \left(\frac{\alpha_2 - \beta}{\alpha_1 + \beta}\right)^2 = \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^{-2} . \tag{10a}$$

Gleichung (8) endlich ergibt:

$$\frac{H_2}{H_1} = \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^3 . \tag{11}$$

Die Helligkeiten verhalten sich, wie die dritten Potenzen der Schwingungszahlen. Bei dieser Steigerung der Helligkeit ist

gegen den Lichtdruck die durch (5) gegebene Arbeit pro Zeiteinheit und Flächeneinheit zu leisten.

Wir betrachten jetzt den inversen Prozeß: Der Spiegel bewege sich mit derselben Geschwindigkeit, wie bisher, aber in entgegengesetzter Richtung; auf ihn falle in der durch α_2 bestimmten Richtung Strahlung der Schwingungszahl ν_2, der Helligkeit H_2; dieselbe entwerfe ein Bild von der Größe F, es sei ω_2 der Öffnungswinkel des in einem jeden Punkte von F sich vereinigenden Strahlenkegels. Die Bezeichnungen α_1, ν_1, H_1, ω_1 dagegen mögen sich jetzt auf das vom zurückweichenden Spiegel reflektierte Licht beziehen. Demgemäß sind in allen unseren Gleichungen die Indizes (1, 2) zu vertauschen, und es ist β durch $-\beta$ zu ersetzen. Die Relationen (7f), (10), (10a), (11) bleiben hierbei ungeändert; daraus folgt: Richtung, Schwingungszahl, Helligkeit und Öffnungswinkel des reflektierten Lichtes sind jetzt die gleichen, die vorher dem einfallenden Lichte zukamen. Der Lichtdruck ist, nach (4), bei dem inversen Prozeß derselbe, wie bei dem ursprünglich behandelten; er leistet an der zurückweichenden Platte nach (5) pro Sekunde die gleiche Arbeit, die vorher gegen den Lichtdruck geleistet wurde. Wir fassen die Resultate in den Satz zusammen:

Die Reflexion des Lichtes durch eine vollkommen spiegelnde, beliebig rasch bewegte Platte ist, im thermodynamischen Sinne, ein umkehrbarer Vorgang.

Wir wenden den zweiten Hauptsatz auf diesen Vorgang an, der aus strahlender Wärme der Schwingungszahl ν_1 solche der Schwingungszahl ν_2 entstehen läßt, und erhalten nach (1, 2):

$$(12) \qquad \frac{(\alpha_1 + \beta) H_1 \omega_1 d\nu_1}{\vartheta_1} = \frac{(\alpha_2 - \beta) H_2 \omega_2 d\nu_2}{\vartheta_2},$$

oder nach (10), (10a), (11):

$$(12\,a) \qquad \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1}.$$

Die Temperaturen der beiden Lichtbündel verhalten sich, wie ihre Schwingungszahlen.

Die Relationen (11), (12a), die für beliebige Schwingungszahlen und Temperaturen gelten müssen, ergeben sofort das *Verschiebungsgesetz*

$$H = \frac{\nu^3}{4\pi c^2} \cdot f\left(\frac{\vartheta}{\nu}\right) \tag{13}$$

in der von Herrn M. Planck[1]) angewandten Fassung.

Die Integration über das ganze, der Temperatur ϑ entsprechende Spektrum schwarzer Strahlung ergibt, bei Einführung der Integrationsvariabeln $x = \nu/\vartheta$,

$$\int_0^\infty H\,d\nu = \frac{\vartheta^4}{4\pi c^2} \cdot \int_0^\infty dx \, . \, x^3 \, . \, f\left(\frac{1}{x}\right). \tag{14}$$

Die gesamte Helligkeit eines schwarzen Strahlenbündels ist der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur proportional. Das ist das Gesetz von Boltzmann, ausgesprochen für frei sich fortpflanzende Strahlung.

Göttingen, Juli 1903.

---

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 560. Gleichung (7). Die daselbst angegebene Energiedichte u ungeordneter Hohlraumstrahlung ist mit H durch die bekannte Beziehung $u = 4\pi H/c$ verknüpft.

(Eingegangen 25. Juli 1903).

15. Über das durch eine beliebige endliche Figur bestimmte Eigebilde.

Von **Hermann Brunn** in München.

§ 1. Einleitendes.

Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf komplexe Größen

$$x_0 i_0 + x_1 i_1 + x_2 i_2 + \dots + x_n i_n$$

mit n, d. h. beliebig vielen unabhängigen Einheiten i und reellen Koeffizienten x, anders ausgedrückt, auf Punkte in Räumen von n Dimensionen mit reellen Koordinaten

$$x_0, x_1, x_2 \dots x_n.$$

Für unsere Größen wird nichts weiter als das folgende Theorem vorausgesetzt:

$$a \sum x_\nu i_\nu + a' \sum x'_\nu i_\nu = \sum (a x_\nu + a' x'_\nu) i_\nu.$$

Unter einem linearen Raum oder kurz „Linear" verstehen wir jedes Gebiet, das man aus einem Raume R von Punkten

$$x_1 i_1 + x_2 i_2 + \dots + x_n i_n \quad \text{(die } x \text{ unabhängig)}$$

heraushebt durch lineare Gleichungen, welche man den x auferlegt; somit auch R selber, da R aus einem Raume höherer Stufe durch Gleichungen wie $x_{n+1} = 0$, $x_{n+2} = 0$ etc. herausgehoben werden kann.

Jedes durch eine *einzige* lineare Gleichung aus einem linearen Raume R herausgehobene Linear soll ein Hauptlinear von R heißen.[1])

Wir sagen: „R wird von der Figur F *aufgespannt*", wenn R der lineare Raum geringster Dimensionszahl ist, in dem F enthalten ist.

Unsere Figuren F seien abgeschlossene Punktmengen, d. h.

1) Bei H. Minkowski, Geometrie der Zahlen, p. 13: „Ebene". Wir ziehen aus verschiedenen Gründen vor, dem Worte „Ebene" seine beschränkte Bedeutung zu lassen.

jeder Grenz- oder Häufungspunkt ihrer Punkte gehöre ihnen ebenfalls zu.

Es soll hiermit nichts präjudiziert sein über nicht abgeschlossene Figuren; wir beschränken uns auf abgeschlossene, um der ersten Darstellung unserer Sätze nicht einen schleppenden Charakter zu geben.

Unter einem „vollen Eigebilde" verstehen wir eine Figur, welche mit jeder Geraden des von ihr aufgespannten Raumes R höchstens *ein* Stück (Punkt oder Strecke) gemein hat.[1]) Mit jeder anderen Geraden G hat sie dann auch nur höchstens *ein* Stück, den Schnittpunkt $(R\,G)$, gemein.

Wir bezeichnen die Punkte einer gegebenen Figur als

Punkte nullter Ordnung oder Punkte (*0*),

die Punkte der geraden Verbindungsstrecken (Sehnen) zwischen zwei Punkten (0), soweit sie von Punkten (0) verschieden sind, als

Punkte erster Ordnung oder Punkte (*1*),

die Punkte der Sehnen zwischen einem Punkte (0) und einem Punkte (1), oder zwischen zwei Punkten (1), so weit sie von den Punkten (0) und (1) verschieden sind, als

Punkte zweiter Ordnung oder Punkte (*2*),

etc. etc., überhaupt die Punkte der Sehnen, welche einen Punkt $(n-1)$ mit einem Punkte gleicher oder niedriger Ordnung verbinden, soweit sie von Punkten nullter bis $(n-1)^{\text{ter}}$ Ordnung verschieden sind, als

Punkte n^{ter} *Ordnung oder Punkte* (n).

Sehnen n^{ter} Ordnung nennen wir die Sehnen, welche zur Definition der Punkte n^{ter} Ordnung benützt wurden.

Die ganze positive Zahl δ_ν ist im folgenden bestimmt durch

$$2^{\delta_\nu - 1} < \nu \leqq 2^{\delta_\nu}$$

und heiße die „dyadische Stufe" von ν.

§ 2. Erzeugung des Eigebildes durch Sehnenziehung.

A. Figuren aus einer endlichen Anzahl von Punkten.

Hilfssätze.

(I) Die Dimensions- oder Stufenzahl d des von $\nu+1$ Punkten

1) Vgl. des Verfassers „Referat etc." Münch. Sitzber. (math.-phys.) 1894, p. 95 und H. Minkowski, Geom. d. Zahlen, p. 200.

$$A_0, A_1, A_2 \ldots A_\nu$$

mit den Koordinaten

$$x_1^{(\mu)}, x_2^{(\mu)}, x_3^{(\mu)} \ldots x_n^{(\mu)}$$
$$(\mu = 0, 1, 2, 3 \ldots \nu)$$

aufgespannten Raumes ist um 1 kleiner als die Ordnung der aus der Matrix

$$\| x_1^{(\mu)}, x_2^{(\mu)}, x_3^{(\mu)} \ldots x_n^{(\mu)}, 1 \|$$

heraushebbaren Determinanten höchster Ordnung, welche *nicht sämtlich* verschwinden, somit nicht größer als die kleinere der Zahlen ν und n.

(II) Es ist auch

$$d = n - \gamma,$$

wenn γ die größte Anzahl unabhängiger linearer Gleichungen ist, die von den Koordinaten aller Punkte A erfüllt werden.

Ferner:

(III) Spannen n Punkte einen Raum R_{n-1} auf, so spannen ν aus ihnen herausgehobene einen Raum $R_{\nu-1}$ auf. Der Beweis dieser Sätze ergibt sich aus der Theorie der linearen Gleichungen.

a) $\nu + 1$ *Punkte, die einen Raum* ν^{ter} *Stufe aufspannen.*

Es sei $n \geqq \nu$, und es seien die Determinanten $(\nu + 1)^{\text{ter}}$ Ordnung aus unserer Matrix nicht sämtlich gleich Null, mit anderen Worten, unsere aus den $\nu + 1$ Punkten A bestehende Figur F spanne einen Raum von ν Dimensionen, kürzer ausgedrückt einen Raum R_ν auf.

Alle Punkte (1) lassen sich dann darstellen in der Form

$$\alpha_\varkappa A_\varkappa + \alpha_\lambda A_\lambda \qquad (\alpha_\varkappa + \alpha_\lambda = 1; \text{ die } \alpha \text{ positiv}).$$

Die Punkte (2) lassen sich darstellen in einer der beiden Formen:

$$\alpha_{\varkappa\lambda}(\alpha_\varkappa A_\varkappa + \alpha_\lambda A_\lambda) + \alpha_\mu A_\mu$$
$$(\alpha_\varkappa + \alpha_\lambda = \alpha_{\varkappa\lambda} + \alpha_\mu = 1; \text{ alle } \alpha \text{ positiv}),$$

$$\alpha_{\varkappa\lambda}(\alpha_\varkappa A_\varkappa + \alpha_\lambda A_\lambda) + \alpha_{\mu\varrho}(\alpha_\mu A_\mu + \alpha_\varrho A_\varrho)$$
$$(\alpha_\varkappa + \alpha_\lambda = \alpha_\mu + \alpha_\varrho = \alpha_{\varkappa\lambda} + \alpha_{\mu\varrho} = 1; \text{ alle } \alpha \text{ positiv}),$$

welche äquivalent sind mit den Formen

$$\alpha_\varkappa A_\varkappa + \alpha_\lambda A_\lambda + \alpha_\mu A_\mu$$
$$(\alpha_\varkappa + \alpha_\lambda + \alpha_\mu = 1; \text{ die } \alpha \text{ positiv}),$$

$$\alpha_\varkappa A_\nu + \alpha_\lambda A_\lambda + \alpha_\mu A_\mu + \alpha_\varrho A_\varrho$$
$$(\alpha_\varkappa + \alpha_\lambda + \alpha_\mu + \alpha_\varrho = 1; \text{ die } \alpha \text{ positiv}) \text{ etc.};$$

schließlich lassen sich die Punkte $(\delta_{\nu+1})$ darstellen in einer der Formen

$$\alpha_{\varkappa_1} A_{\varkappa_1} + \alpha_{\varkappa_2} A_{\varkappa_2} + \alpha_{\varkappa_3} A_{\varkappa_3} + \ldots + \alpha_{\varkappa_\beta} A_{\varkappa_\beta}$$
$$(\alpha_{\varkappa_1} + \alpha_{\varkappa_2} + \alpha_{\varkappa_3} + \ldots + \alpha_{\varkappa_\beta} = 1; \text{ alle } \alpha \text{ positiv}),$$

wo β die Werte von $2^{\delta_\nu} + 1$ bis $\nu + 1$ annehmen darf.

Punkte und damit auch Sehnen höherer Ordnung als $\delta_{\nu+1}$ existieren überhaupt nicht, ob nun $2^{\delta_\nu+1} = \nu + 1$ oder $2^{\delta_\nu+1} > \nu + 1$ ist. Denn die Punkte, welche Anspruch auf diese Ordnung haben könnten, fallen stets mit Punkten niedrigerer Ordnung der Form

(IV) $\quad P(A_0, A_1 \ldots A_\nu) \equiv \alpha_0 A_0 + \alpha_1 A_1 + \ldots + \alpha_\nu A_\nu$

$$(\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_\nu = 1; \text{ die } \alpha \text{ positiv oder Null})$$

zusammen, in welcher alle Punkte von der 0ten bis zur $\delta_{\nu+1}{}^{\text{ten}}$ Ordnung zusammengefaßt sind.

Wir können nun nicht nur von der Form P, sondern auch von einem Punkte P, sowie von dem Gebiete P sprechen.

Das Gebiet P $(A_0, A_1 \ldots A_\nu)$ spannt den nämlichen Raum auf wie die Figur der Punkte $A_0, A_1, A_2 \ldots A_\nu$. Denn jede lineare Gleichung in den x, erfüllt durch die Koordinaten der einzelnen Punkte A, wird auch durch die Koordinaten eines Punktes P erfüllt.

In dem Vorhergehenden liegt bewiesen, daß die Sehne zwischen zwei Punkten P ganz zum Gebiete P gehört. Daraus folgt, daß eine beliebige Gerade des aufgespannten Raumes mit dem Gebiete P höchstens *ein* Stück gemein hat, oder:

(V) *Das Gebiet P $(A_0, A_1 \ldots A_\nu)$ ist eine volle Eifläche*[1]) *des von ihm aufgespannten Raumes.*

(VI) Jeder in der Form P, ja allgemeiner: jeder in der Form

$$P'(A_0, A_1, \ldots A_\nu) \equiv \alpha_0 A_0 + \alpha_1 A_1 + \ldots + \alpha_\nu A_\nu$$
$$(\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 \ldots + \alpha_\nu = 1; \text{ die } \alpha \text{ beliebig})$$

darstellbare Punkt ist es nur in einer einzigen Weise.

---

1) „Zelle" nach H. Minkowski (s. Geometrie der Zahlen p. 16), d. h. Strecke, Dreieck, Tetraeder etc. je nachdem $\nu = 1, 2, 3$ etc.

Denn aus

$$\sum_0^{\nu} {}^i \alpha_i A_i = \sum_0^{\nu} {}^i \alpha_i' A_i$$

$(\sum \alpha_i = 1;\quad \sum \alpha_i' = 1;\quad \alpha_i$ *nicht für sämtliche i gleich* α_i')
würde das System der Gleichungen:

$$\sum_0^{\nu} {}^{\mu} (\alpha_\mu - \alpha'_\mu)\, x_\varkappa^{(\mu)} = 0 \qquad \varkappa = 1, 2, 3 \ldots n$$

und noch die Gleichung

$$\sum_0^{\nu} {}^{\mu} (\alpha_\mu - \alpha'_\mu) = 0$$

folgen, welche gleichzeitig nur erfüllt sein können, wenn sämtliche Determinanten $(\nu + 1)^{\text{ter}}$ Ordnung der Matrix bei (I) verschwinden. Dies ist aber oben ausgeschlossen worden.

(VII) Das Gebiet P' ist, wie aus der Theorie der linearen Gleichungen gefolgert werden kann, selbst nichts anderes, als der von den $\nu + 1$ Punkten A aufgespannte Raum.

b) *$\nu + 1 + p$ verschiedene Punkte, die einen Raum ν^{ter} Stufe aufspannen.*

In einem Raume $R_n (n \geqq \nu)$ seien die voneinander verschiedenen Punkte

$$A_l \equiv x_1^{(l)} i_1 + x_2^{(l)} i_2 + x_3^{(l)} i_3 + \ldots x_n^{(l)} i_n$$
$$(l = 0, 1, 2 \ldots \nu + p,\ p \text{ positiv}),$$

gegeben, welche einen Raum R_ν aufspannen. Analog wie bei a) ergibt sich, daß Punkte höchstens bis zur Ordnung δ_{n+p+1} sich ableiten und sämtliche gegebenen und ableitbaren Punkte sich in der Form

$$\text{(VIII)} \qquad Q = \alpha_0 A_0 + \alpha_1 A_1 + \ldots + \alpha_{\nu+p} A_{\nu+p}$$
$$(\alpha_0 + \alpha_1 + \ldots + \alpha_{\nu+p} = 1;\ \text{die } \alpha \text{ positiv oder Null})$$

darstellen lassen, sowie daß das Gebiet Q ein Eigebilde ist.

Doch würde man sich täuschen, wollte man annehmen daß es jetzt auch wirklich immer Punkte $(\delta_{\nu+1+p})$ gebe. Viel mehr wird sich zeigen, daß es Punkte nur bis zur Ordnun $\delta_{\nu+1}$ gibt; bis zur Ordnung $\delta_{\nu+p+1}$ also nur dann, wer $\delta_{\nu+p+1} = \delta_{\nu+1}$ ist.

Ein in der Form Q darstellbarer Punkt ist dies nun a nicht mehr in eindeutiger Weise.

Daß sich die Punkte Q sämtlich schon durch weniger als $\nu + 1 + p$ nämlich $\nu + 1$ passend ausgewählte A darstellen lassen — die wir mit $B_0, B_1, \ldots B_\nu$ bezeichnen — also in der Form

(IX) $R = \beta_0 B_0 + \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \ldots + \beta_\nu B_\nu (\sum \beta = 1)$

ist leicht ersichtlich, wenn die β positiv *und* negativ sein dürfen, gilt aber auch, wenn negative β ausgeschlossen sind, und das wollen wir jetzt beweisen.

Hilfssatz.

(X) Wenn die Punkte $D_0, D_1, D_2 \ldots D_\mu$ einen Raum R_μ aufspannen und $D_{\mu+1}$ in demselben R_μ liegt, somit eindeutig in der Form

$$D_{\mu+1} = \varepsilon_0 D_0 + \varepsilon_1 D_1 + \ldots + \varepsilon_\mu D_\mu (\sum \varepsilon = 1)$$

darstellbar ist, so ist ein Punkt

$$G_{\mu+1} = \frac{\delta_0}{s_{\mu+1}} D_0 + \frac{\delta_1}{s_{\mu+1}} D_1 + \ldots + \frac{\delta_{\mu+1}}{s_{\mu+1}} D_{\mu+1}$$

$$\left(\sum_0^{\mu+1}{}_\varkappa \delta_\varkappa = s_{\mu+1}, \text{ alle } \delta \text{ positiv}\right)$$

stets auch in der reduzierten Form

$$G_{\mu+1} = \delta_0' D_0' + \delta_1' D_1' + \ldots + \delta'_\mu D'_\mu$$

$$\left(\sum_0^{\mu}{}_\varkappa \delta'_\varkappa = 1; \quad \text{die } \delta' \text{ positiv oder Null}\right)$$

darstellbar, in der die D' uns $\mu + 1$ passend ausgewählte aus den Punkten $D_0, D_1, \ldots D_\mu, D_{\mu+1}$ vorstellen und ebenfalls einen Raum R_μ aufspannen.

Beweis. Setzt man

(XI) $$G_\mu = \frac{\delta_0}{s_\mu} D_0 + \frac{\delta_1}{s_\mu} D_1 + \ldots + \frac{\delta_\mu}{s_\mu} D_\mu$$

$$\left(\sum_0^{\mu}{}_\varkappa \delta_\varkappa = s_\mu; \text{ alle } \delta \text{ positiv}\right),$$

so wird

$$G_{\mu+1} = \frac{s_\mu}{s_{\mu+1}} G_\mu + \left(1 - \frac{s_\mu}{s_{\mu+1}}\right) D_{\mu+1},$$

ist also einer der Punkte

$$H_\lambda = \lambda G_\mu + (1 - \lambda) D_{\mu+1}, \quad 0 \leqq \lambda \leqq 1,$$

oder

$$H_\lambda = \sum_0^{\mu}{}_\varkappa \left[\lambda \left(\frac{\delta_\varkappa}{s_\mu} - \varepsilon_\varkappa\right) + \varepsilon_\varkappa\right] D_\varkappa = \sum_0^{\mu}{}_\varkappa f_\varkappa(\lambda) D_\varkappa; \ \left(\sum_0^{\mu}{}_\varkappa f_\varkappa(\lambda) = 1\right),$$

wo die zur Abkürzung gesetzten $f_\varkappa(\lambda)$ also lineare Funktionen von λ sind. Es sei nun zur Kürzung $\sigma = s_\mu : s_{\mu+1}$ gesetzt.

Ist dann für $\lambda = \sigma$ *kein* $f(\lambda)$ negativ, wie dies z. B. für lauter nicht negative ε der Fall ist, so haben wir in

$$H_\sigma = G_{\mu+1}$$

bereits die gewünschte, höchstens $\mu + 1$ Punkte D enthaltende reduzierte Form; auch spannen diese D nach (X) einen Raum R_μ auf, und wenn von ihnen durch Verschwinden von Koeffizienten nur ϱ zur Erscheinung kommen, diese nach (III) einen Raum $R_{\varrho-1}$. Sind für $\lambda = \sigma$ die $f(\lambda)$, somit auch die ε zum Teil negativ, so entspricht die Form H_σ unseren Wünschen nicht, und wir müssen weitere Schritte tun.

Für $\lambda = 1$ wird $H_\lambda = G_\mu$ und hat, in den D entwickelt, lauter positive Koeffizienten.

Für $\lambda = 0$ wird $H_\lambda = D_{\mu+1}$ und hat, in den D entwickelt, einen oder mehrere negative Koeffizienten.

Führt man λ monoton und stetig von 1 nach 0 über, so gehen einer oder mehrere Koeffizienten der D monoton und stetig von positiven zu negativen Werten über und passieren die Null bei gewissen Werten

$$\lambda' \geqq \lambda'' \geqq \lambda''' \ldots \text{etc.}$$

die zwischen 0 und 1 liegen. Der für $\lambda = \lambda'$ verschwindende Koeffizient sei einen Augenblick kurz mit D' bezeichnet. In dem Moment, wo $\lambda = \lambda'$ wird, müssen alle Koeffizienten, die nicht etwa mit D' zugleich verschwinden, noch positiv sein, und *alle* können sie wegen ihrer Summe 1 nicht gleichzeitig verschwinden.

Da

$$H_\sigma = G_{\mu+1}$$

mindestens einen negativen Koeffizienten hat, so muß

$$\lambda' > \sigma > 0$$

sein, d. h. $G_{\mu+1}$ liegt *zwischen* $H_{\lambda'}$ und $D_{\mu+1}$, denn bei monotoner Änderung des λ bewegt sich der Punkt H_λ immer im nämlichen Sinne. $G_{\mu+1}$ ist daher in der Form

$$G_{\mu+1} = \varkappa H_{\lambda'} + (1 - \varkappa) D_{\mu+1} \qquad (1 < \varkappa < 0)$$

darstellbar, oder nach den D entwickelt in einer Form:

(XII) $$G_{\mu+1} = g_0(\lambda) D_0' + g_1(\lambda) D_1' + \dots + g_\mu(\lambda) D'_\mu$$
$$\left(\sum g(\lambda) = 1;\ \text{die } g \text{ positiv oder Null}\right)$$

Die Punkte D_0', D_1' ... D'_μ spannen einen Raum R_μ auf. Der unter ihnen befindliche Punkt $D_{\mu+1}$ kann nämlich nicht in dem von den anderen [s. (III)] aufgespannten Raume $R_{\mu-1}$ liegen, wie $H_{\lambda'}$ dies tut; sonst müßte auch G_μ als Punkt der Geraden $D_{\mu+1} H_{\lambda'}$ dies tun, und würde durch μ oder weniger der in (XI) verwendeten Punkte darstellbar. Dies widerspricht aber dem *positiven* von Null verschiedenen Charakter der Koeffizienten in (XI) und der Eindeutigkeit [s. (VI)] jener Darstellung. Wenn in (XII) durch Verschwinden von Koeffizienten g nur eine geringere Anzahl ϱ von Punkten D übrig bleibt, so spannen sie nach (III) einen Raum $R_{\varrho-1}$ auf.

Somit läßt sich in jedem Falle die in unserem Hilfssatze behauptete Reduktion ausführen. Wir verwenden ihn nun zur Reduktion der Form Q auf die Form R. Hierbei ist zu bedenken, daß eine Form Q auch dann überflüssige A enthalten kann, wenn sie weniger als $\nu + 2$ solche A enthält, so daß die Frage nach der Reduzierbarkeit für *jedes* Q zu stellen ist, gleichgültig durch wie viele A dargestellt es zunächst vorliegt.

Die Formen Q, welche sich durch *ein* oder *zwei* verschiedene A ausdrücken, sind ersichtlich nicht weiter reduzierbar. Weist eine Form Q mehr als zwei A auf, so identifiziert man zwei derselben mit D_0, D_1, ihre Koeffizienten mit δ_0, δ_1 und μ mit 1, was man tun darf, da die beiden A sicher einen Raum R_1 aufspannen. Hierauf untersucht man, ob ein drittes A in dem nämlichen R_1 liegt.

Wenn *ja*, so identifiziert man es mit $D_{\mu+1} \equiv D_2$, seinen Koeffizienten mit δ_2, erhält eine gewisse Form $G_{\mu+1} = G_2$ und reduziert sie vermittels des Hilfssatzes; die erhaltenen D' identifiziert man wieder mit Punkten D_0, D_1 und untersucht, ob ein viertes A auf ihrer Geraden liegt oder nicht etc.

Wenn *nein*, so identifiziert man μ mit 2, das dritte A mit D_2, seinen Koeffizienten mit δ_2, was man wieder tun darf, da die drei A einen Raum R_2 aufspannen, und untersucht — wenn noch weitere A in Q vorhanden sind — ob ein viertes A in dem nämlichen R_2 liegt oder nicht etc. Man sieht, daß man auf diese Weise fortfahren kann, bis die Operationen von

selbst ihr Ende finden. Dann ist Q in die gewünschte Form R übergeführt, und es kommen in seiner Darstellung höchstens noch $\nu + 1$ Punkte A vor, die wir mit B_0, B_1, $B_2 \ldots B_\nu$ bezeichnen wollen. Mehr als $\nu + 1$ Punkte können es nicht sein; denn die sukzessive behandelten Formen enthalten entweder unmittelbar lauter Punkte A, die eine Stufe des ausgespannten Raumes um eins kleiner als ihre Anzahl bedingen, oder dieses Verhältnis zwischen Raumstufe und Anzahl der A wird doch sogleich durch den Hilfssatz hergestellt, muß also auch beim Schlusse der Operation vorhanden sein; blieben nun mehr als $\nu + 1$ Punkte übrig, so müßten sie einen Raum von höherer Stufe als ν aufspannen, was doch nicht einmal die sämtlichen $\nu + 1 + p$ gegebenen Punkte A tun.

Es lassen sich also durch wiederholte Sehnenziehung aus den $\nu + p + 1$ Punkten A nur Punkte der Form R ableiten; diese sind aber von keiner höheren Ordnung als $\delta_{\nu+1}$, d. h. spätestens mit der $(\delta_{\nu+1})^{\text{ten}}$ Sehnenziehung alle abgeleitet, was zu beweisen war.

Sowohl im Fall a) als im Fall b) kann unter den A sich der Nullpunkt befinden und können die Formen P, Q, R dadurch um ein Glied reduziert erscheinen. Dies ist aber keine Reduktion in unserem obigen Sinne; man wird daher den Summanden $\alpha \cdot 0$ vielleicht besser in der Rechnung ausdrücklich angeschrieben mitführen und dadurch verhindern, daß das betreffende α, welches doch in $\sum \alpha = 1$ mitwirkt, mitsamt seinem A unseren Augen entschwinde. Andernfalls müsste man die Bedingung $\sum \alpha = 1$ durch $0 \leqq \sum \alpha \leqq 1$ ersetzen, und dadurch würden die *scheinbar* um ein Glied reduzierten Formen von den *wirklich* reduzierten wohl unterschieden bleiben.

B) Beliebige endliche Figuren.

Jede endliche Figur F bestimmt in dem von ihr aufgespannten Raume R_ν ein volles Eigebilde E als Ort der durch sie gegebenen, bezw. aus ihr ableitbaren Punkte

$$(0), (1), (2) \ldots (\delta_{\nu+1}).$$

Zum Beweise ist nur nötig zu zeigen, daß es Punkte $(\delta_{\nu+1} + 1)$ schon nicht mehr gibt.

Ein Punkt $(\delta_{\nu+1} + 1)$ müßte auf der Sehne zweier Punkte niedrigerer Ordnung liegen, diese Punkte, soweit sie nicht

schon von nullter Ordnung sind, würden wieder auf Sehnen zwischen Punkten noch niedrigerer Ordnung liegen etc.; in dieser Weise rückwärts schließend würde man schließlich zu all den Punkten (0) gelangen, aus denen der Punkt $(\delta_{\nu+1}+1)$ abgeleitet wäre. Die Anzahl z_0 solcher Punkte (0) würde höchstens $2^{\delta_{\nu+1}+1}$ sein — nämlich dann, wenn jeder bei der Entstehung des Punktes $(\delta_{\nu+1}+1)$ mitwirkende Punkt μ^{ter} Ordnung $(1 \leqq \mu \leqq \delta_{\nu+1}+1)$ aus zwei Punkten $(\mu-1)^{\text{ter}}$ Ordnung abgeleitet ist — und mindestens $2^{\delta_{\nu+1}}+1$. Denn wären es weniger, so würde $(\delta_{\nu+1}+1)$ bereits durch spätestens $\delta_{\nu+1}$ Sehnen ableitbar und also ein Punkt $(\delta_{\nu+1})$ sein.

Da aber $\nu+1 \leqq 2^{\delta_\nu+1}$ ist, so müßte $z_0 \geqq \nu+2$, sagen wir gleich $\nu+1+\nu'(0<\nu'<2^{\delta_{\nu+1}+1}-\nu)$ sein, und diese Punkte (0) könnten höchstens einen Raum R_ν, nämlich den Raum der Figur F aufspannen, der sie zugehören. Nennen wir sie $A_0, A_1, A_2 \ldots A_{\nu+\nu'}$, so würde unser $(\delta_{\nu+1}+1)$ gemäß seiner Ableitung aus ihnen in der Form

$$\alpha_0 A_0 + \alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_{\nu+\nu'} A_{\nu+\nu'}$$
$$(\textstyle\sum \alpha = 1;\ \text{die } \alpha \text{ positiv})$$

darstellbar sein, also nach (IX) auch in der Form

$$\beta_0 B_0 + \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2 + \ldots + \beta_\nu B_\nu$$
$$(\textstyle\sum \beta = 1;\ \text{die } \beta \text{ positiv oder Null}),$$

wo die B aus den A ausgewählt sind. Somit würde $(\delta_{\nu+1}+1)$ aber durch $\delta_{\nu+1}$ Sehnen ableitbar und ein Punkt $(\delta_{\nu+1})$ oder von noch niedrigerer Ordnung sein. Er kann also nicht existieren. Punkte höherer Ordnung als $\delta_{\nu+1}$ sind also aus einer Figur, die einen Raum R_ν aufspannt, sicher nicht ableitbar; von den besonderen Eigenschaften der Figur aber hängt es ab, ob Punkte bis zu dieser Ordnung wirklich existieren. Bei einem vollen Eigebilde gibt es z. B. überhaupt nur Punkte (0).

§ 3. Erzeugung des Eigebildes durch umhüllende Lineare.

Unter einem Stützhauptlinear, auch kurz Stützlinear, einer Figur verstehen wir ein Hauptlinear des von der Figur aufgespannten Raumes, das auf der einen seiner beiden Seiten

gar keinen Punkt der Figur liegen hat und mindestens einen Punkt der Figur in sich enthält[1].

Indem wir die Bezeichnungen zu Anfang von B) beibehalten, gilt: Jedes Hauptlinear H von R_ν, das Stützlinear von F ist, ist auch Stützlinear von E.

Denn es enthält Punkte von E, weil Punkte von F, und auf *der* Seite S von H, auf der keine Punkte von F, können auch keine von E liegen. Denn läge ein Punkt (μ) auf Seite S, so müßte auch mindestens einer der Endpunkte der erzeugen-Sehne, also ein Punkt $(\mu - 1)$, $(\mu - 2)$, $(\mu - 3)$ ... oder (0) auf der Seite S liegen, und durch fortwährende Wiederanwendung dieses Satzes: Es müßte schließlich sicher ein Punkt (0), d. h. ein Punkt von F, auf Seite S liegen, gegen die Voraussetzung.

Wenn zwei parallele Stützlineare H und H' von F zusammenfallen, fallen auch die zu ihnen parallelen Stützlineare von E zusammen, indem sie mit H und H' identisch sind.

Andere Stützlineare als die von F kann E nicht haben, da es, wie F und überhaupt jede endliche Figur, von jeder Richtung zwei und nur zwei (verschiedene oder zusammenfallende) Stützlineare aufweist.

Die Stützlineare von E sind also identisch mit denen von F, und insofern ein Eigebilde durch seine Stützlineare bestimmt ist, kann man sagen:

E ist das durch die Stützlineare von F eingehüllte Eigebilde, oder:

Die Stützlineare einer endlichen Figur F umhüllen ein bestimmtes Eigebilde E, das auch — vgl. § 2 — durch Sehnenziehung erzeugbar ist.

München, 23. Juli 1903.[2])

Eingegangen 25. Juli 1903.

---

1) Vgl. H. Minkowski, Geom. d. Zahlen. p. 13: „Stützebene".

2) Erst nach Absendung der Arbeit wurde mir die Götting Dissertation von P. Kirchberger: „Über Tschebyschefsche A näherungsmethoden" (Göttingen 1902) bekannt, in der Kap. IV. § 5 anderer Form die nämlichen Probleme behandelt, wie unser Ab § 2. A. b). Man vgl. auch H. Minkowski, Math. Ann. 57. p. 449. 1'

16. The Effect of One Associated Solvent on the Association of Another Associated Solvent.

By Harry C. Jones in Baltimore, Md.

(The experimental work was carried out by Mr. Grantland Murray.)

This investigation was undertaken with the object of determining the effect of one associated liquid on the association of another associated liquid. This was suggested by an investigation carried out by Jones and Lindsay[1]), on the conductivity of certain electrolytes in mixed solvents. They found that solutions of potassium iodide, ammonium bromide, strontium iodide, and lithium nitrate conducted less in mixtures of methyl alcohol and water, than in pure methyl alcohol. The effect of concentration of the solution, composition of the mixture, temperature etc., was carefully investigated, and the above result established beyond question.

At first sight it seemed very difficult to interpret these facts. It, however, occurred to Lindsay[2]) that the facts could be explained if one associated solvent diminished the association of another associated solvent, since, according to Dutoit and Aston[3]), the dissociation of electrolytes by a solvent or solvents, and, consequently, their conductivity in solution, is a function of the degree of association of the solvent; the greater the association of a liquid the greater its dissociating power.

Water and the alcohols were shown by the work of Ramsay and Shields[4]) to be strongly associated liquids. If each should diminish the association of the other, a mixture of two such liquids might dissociate less than the lower dissociating constituent of the mixture.

---

1) Jones and Lindsay, Amer. Chem. Journ. 28. p. 329.

2) Lindsay, Amer. Chem. Journ. 28. p. 369.

3) Dutoit and Aston, Compt. rend. 125. p. 240; Bull. Soc. Chim. [3] 19. p. 321.

4) Ramsay and Shields, Ztschr. phys. Chem. 12. p. 433.

In such a case the conductivity of an electrolyte in the mixed solvents might be less than in the lower conducting solvent, which was what was found to be true.

In order to determine whether associated liquids have any general influence on each others association, it is necessary to take associated liquids and determine the molecular weights of each in the other, and then compare the results with the molecular weights of the several liquids in the pure condition.

There are not many liquids which can be employed in this work, since the boiling-point method of determining molecular weights cannot be used for one liquid dissolved in another. We are, therefore, limited to the freezing-point method, and of those liquids whose association is known only a few freeze at temperatures to which the freezing-point method can be applied.

Liquids used in this work. The liquids used in this work must dissolve readily in one another, must not act chemically upon one another, must not undergo appreciable electrolytic dissociation when dissolved in one another, and must be strongly associated substances. The liquids used are: water, acetic acid, and formic acid.

The water was purified by distillation from chromic acid, and had a conductivity of $1,2 \times 10^{-6}$. The acetic acid and formic acid were purified by fractional crystallization, the former freezing sharply at $16,5^0$ and the latter at 7^0.

With the above liquids the following measurements were made by the freezing-point method.

I. The molecular weight of water in acetic acid.
II. The molecular weight of water in formic acid.
III. The molecular weight of acetic acid in water.
IV. The molecular weight of acetic acid in formic acid.
V. The molecular weight of formic acid in water.
VI. The molecular weight of formic acid in acetic acid.

Results.

The results are given in the following tables: Column I contains the amount of solvent used; column II the amount of liquid whose molecular weight was to be determined; co-

lumn III the concentration in terms of normal, — a normal solution being defined as one that contains a gram-molecular weight of the electrolyte in 1000 grams of the solvent; column IV gives the freezing-point lowerings actually observed, and column V the molecular weight of the liquid at the concentration in question.

In all this work care was taken to keep the temperature of the freezing-mixture only a little below the freezing-point of the solution.

Water (18) in Acetic Acid.

I Acetic Acid	II Water	III Concentration	IV Lowering	V Mol. Wt.
39,68	0,454	0,64	2,06°	21,7
38,32	0,514	0,75	2,38	22,0
38,32	0,820	1,19	3,58	23,3
39,68	0,947	1,33	3,93	23,7
39,68	1,547	2,17	5,89	25,8
39,68	2,061	2,89	7,45	27,2
39,68	2,541	3,56	8,79	28,4
38,32	2,637	3,82	9,33	28,8
39,68	2,992	4,19	9,95	29,6
39,68	3,870	5,42	12,11	31,4
39,68	4,686	6,56	14,00	32,9
39,68	5,589	7,83	16,04	34,2
39,68	6,472	9,06	17,86	35,6
39,68	7,566	10,59	20,07	37,1
39,68	8,559	11,98	22,00	38,2
39,68	9,032	12,65	22,90	38,8

Water (18) in Formic Acid.

I Formic Acid	II Water	III Concentration	IV Lowering	V Mol. Wt.
48,24	0,808	0,93	2,35°	19,7
48,24	1,325	1,53	3,75	20,3
48,24	2,204	2,54	6,13	20,6
48,24	3,060	3,52	8,30	21,2
48,24	4,434	5,13	11,69	21,8
48,24	5,376	6,18	14,11	21,9

Acetic Acid (60) in Water.

I Water	II Acetic Acid	III Concentration	IV Lowering	V Mol. Wt.
37,15	0,376	0,17	0,34°	55,4
37,15	3,959	1,78	3,30	60,1
37,15	6,830	3,06	5,45	62,7
50,65	10,794	3,56	6,19	64,0
62,17	17,474	4,70	7,85	66,6
37,15	10,771	4,83	8,05	67,0
37,15	15,728	7,06	10,92	72,1

Acetic Acid (60) in Formic Acid.

I Formic Acid	II Acetic Acid	III Concentration	IV Lowering	V Mol. Wt.
40,35	0,433	0,18	0,48°	61,9
34,23	1,018	0,50	1,27	64,9
40,35	1,593	0,66	1,65	66,3
34,72	1,835	0,88	2,16	67,8
34,23	2,256	1,10	2,67	68,4
38,49	2,873	1,24	2,98	69,4
34,72	3,968	1,90	4,45	71,1
38,49	6,464	2,80	6,29	74,0
34,72	10,708	5,14	10,97	77,9
34,23	10,764	5,24	11,16	78,0
34,23	18,838	9,17	18,19	83,8

Formic Acid (46) in Water.

I Water	II Formic Acid	III Concentration	IV Lowering	V Mol. Wt.
35,10	0,546	0,34	0,64°	45,2
193,67	7,850	0,88	1,62	46,5
35,10	1,667	1,03	1,89	46,7
35,10	4,928	3,05	5,28	49,5
136,79	31,564	5,03	8,50	50,5
141,43	40,109	6,16	10,34	51,0

Formic Acid (46) in Acetic Acid.

I Acetic Acid	II Formic Acid	III Concentration	IV Lowering	V Mol. Wt.
30,41	1,152	0,82	2,93°	50,4
30,41	1,702	1,22	4,26	51,2
30,41	2,303	1,65	5,66	52,2
30,41	2,820	2,02	6,84	52,9

I Acetic Acid	II Formic Acid	III Concentration	IV Lowering	V Mol. Wt.
30,41	3,410	2,44	6,10	54,0
30,41	4,267	3,05	9,93	55,1
30,41	5,098	3,64	11,55	56,6
30,41	6,186	4,39	13,53	58,2
30,41	7,024	5,02	15,24	59,1
50,64	14,814	6,36	18,40	62,0
30,02	11,408	8,26	22,54	65,7

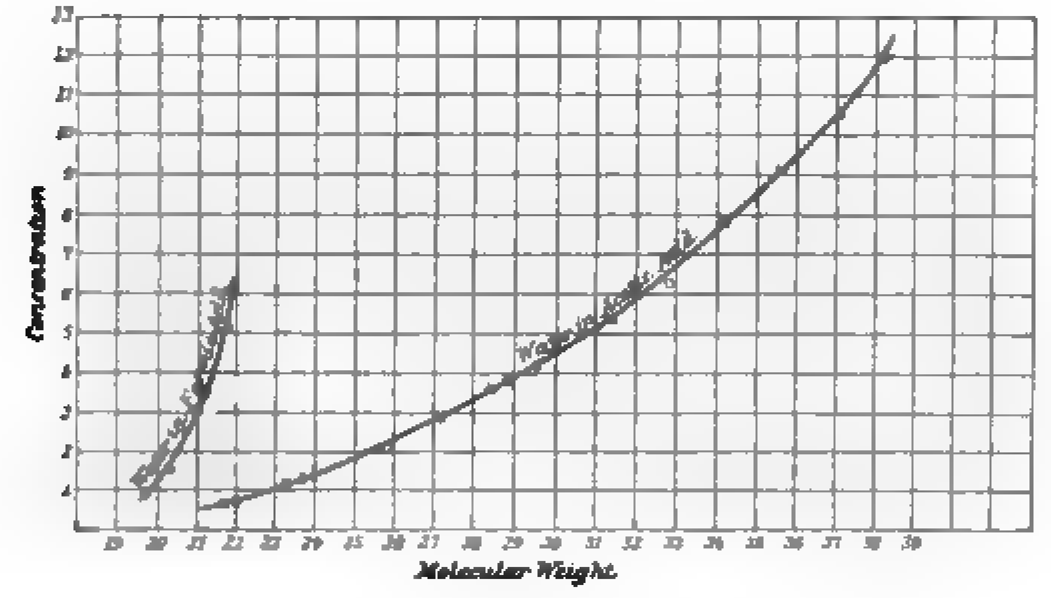


Fig. 1.

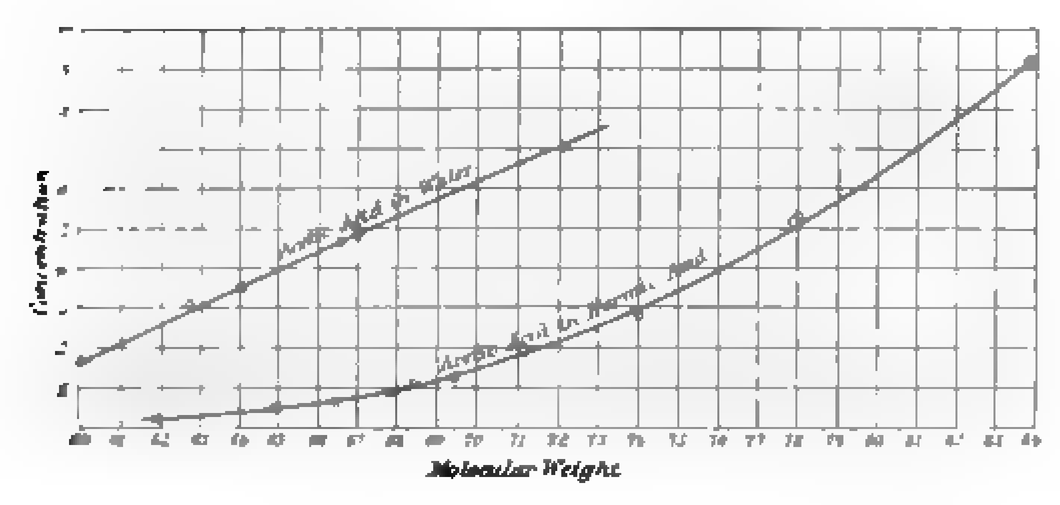


Fig. 2.

These resultsare plotted in curves. The molecular weight of water in acetic acid and formic acid with varying concentration in Fig. 1, the molecular weight of acetic acid in water and in formic acid in Fig. 2, and the molecular weight of formic acid in water and in acetic acid in Fig. 3.

Discussion of Results.

The molecular weight of water in acetic acid at the greatest dilution used (0,64 normal) is 21,7, which is only slightly greater than the molecular weight corresponding to the composition H_2O. In the most concentrated solution used, which is somewhat more than twelve times normal, the molecular weight of the water is a little more than would correspond to the composition $(H_2O)_2$. In pure water, however, we know from the work of Ramsay and Shields that the molecules have the composition $(H_2O)_4$. The association of water

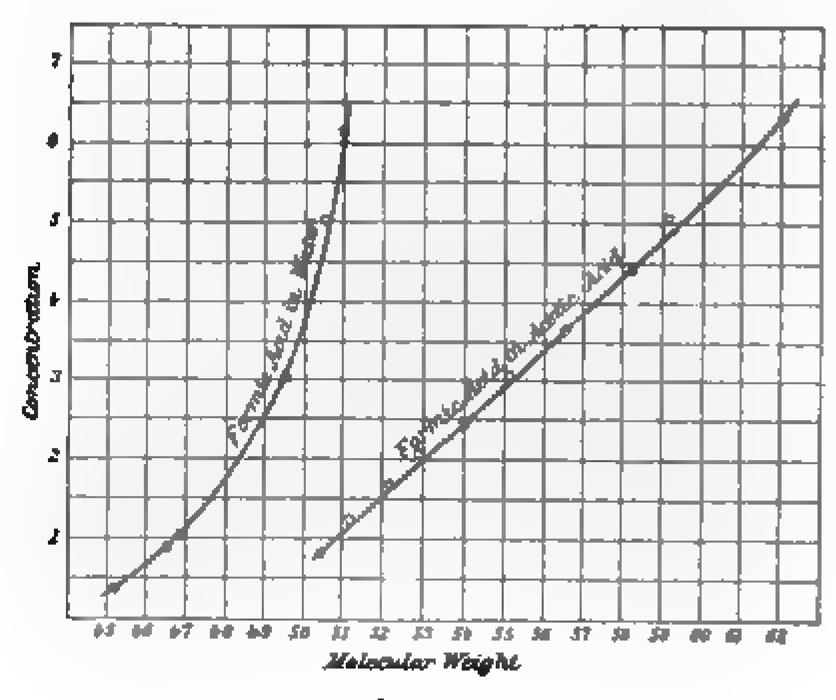


Fig. 3.

is, therefore, greatly diminished by the presence of the associated solvent acetic acid.

The same remark applies to solutions of water in formic acid. At the greatest dilution the molecular weight of the water is only slightly above normal, the molecular weight increasing slightly as the concentration of the solution increases. The complex molecules of water are broken down to even a greater extent by formic acid than by acetic acid. This is in keeping with the relative powers of these two solvents to break molecules down into ions — formic acid being a much stronger dissociant than acetic acid.

The molecular weight of acetic acid in water is approximately normal for the more dilute solutions investigated, increasing somewhat above normal in the more concentrated

solutions. The amount of electrolytic dissociation of even the most dilute solutions of acetic acid in water is so small as to exercise only a slight influence on the results.

Pure acetic acid at the freezing-point temperature is a very much associated liquid. The work of Ramsay and Shields[1]) has shown that the differential coefficient K for acetic acid between 16° and 46°, is 0,9. The association —

$$x = \left(\frac{2,12}{0,9}\right)^{\frac{3}{2}} = 3,6.$$

It is, therefore, obvious that the association of acetic acid is greatly diminished by water.

The molecular weight of acetic acid in formic acid is greater than in water at the same concentrations, ranging from 61,9 to 83,8 for the different concentrations employed. This again is what we might expect. Water having a greater power than formic acid to break molecules down into ions, also has a greater power to break down complex molecules into simpler ones. In no case, however, is the molecular weight of acetic acid in formic acid greater than about one and one-fourth the simplest molecular weight; showing that the complex molecules of pure acetic acid are greatly decomposed by the formic acid.

The same remarks apply in general for formic acid in water and in acetic acid. Formic acid in the pure condition is associated to just about the same extent as acetic acid. Ramsay and Shields[1]) found the coefficient K for formic acid to be 0,902. Therefore, the association is —

$$x = \left(\frac{2,12}{0,902}\right)^{\frac{3}{2}} = 3,6.$$

The molecular weight of formic acid in water is only slightly greater than normal even at the greatest concentration employed. In acetic acid the molecular weight is greater than in water at the same concentration. This is analogous to what has been found with the other solvents employed. Water has the greatest power to break down molecules into ions, and also the greatest power to decompose molecular complexes into simpler molecules.

---

1) Ramsay and Shields, Ztschr. phys. Chem. 12. p. 469. 1893.

The effect of the dissolved substance would be to diminish the constant of the solvent. This effect would be appreciable only when the concentration of the solution had become considerable. As the freezing-point constant becomes less the molecular weight as calculated from the observed freezing-point lowering would be less than that given above, which is calculated on the assumption that the constant remains constant. The effect of this influence would be to show a still greater diminution of the association of the dissolved substance by the solvent than would be indicated by the above results.

If in the more concentrated solutions *some of the dissolved substance separated in the solid form*, this would give a smaller lowering of the freezing-point, and, consequently, a molecular weight for the dissolved substance which was higher than the true molecular weight.

Taking all of these facts into account the above conclusion that one associated liquid diminishes the association of another associated liquid is fully justified by the experimental results.

I propose to extend this investigation especially to the action of non-associated solvents on the association of associated solvents.

Johns Hopkins Univ., Chemical Laboratory, April 1903.

(Eingegangen 26. Juli 1903.)

17. Über die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie.

Von **Max Planck** in Berlin.

Die für jede mechanische Theorie der thermischen Vorgänge fundamentale Frage nach der mechanischen Bedeutung des Temperaturbegriffes hängt aufs engste zusammen mit derjenigen nach der mechanischen Bedeutung der Entropie, welche Größe ja mit der Temperatur durch die bekannte thermodynamische Gleichung $T.dS = dQ$ verknüpft ist. Durch Beantwortung der einen Frage ist also die andere zugleich mit erledigt. Während sich nun aber in früherer Zeit das nächste Interesse naturgemäß der Temperatur als der direkter meßbaren Größe zuwandte, und die Entropie erst als ein daraus abzuleitender komplizierterer Begriff erschien, hat sich heute das Verhältnis eher umgekehrt: es gilt vor allem die Entropie mechanisch zu erklären; dann ist dadurch auch die Temperatur zugleich mit definiert. Der Grund zu dieser Änderung der Fragestellung liegt in folgendem: Bei allen auf breiterer Grundlage angelegten Versuchen, die Thermodynamik rein mechanisch aufzufassen, so z. B. bei der von Helmholtz entwickelten Theorie der monozyklischen Systeme, hat sich immer wieder herausgestellt, was auch von vornherein einleuchtend ist, daß man zu einer allseitig begründeten mechanischen Definition der Temperatur nur gelangen kann, wenn man auf die Eigentümlichkeiten des „Wärmegleichgewichtes" zurückgeht.[1]) Dieser Begriff ist aber in seiner vollen Bedeutung nur vom Standpunkt der Irreversibilität aus zu verstehen. Denn das Wärmegleichgewicht ist nur zu definiren als der Endzustand, dem alle irreversiblen Prozesse zustreben. So führt die Frage nach der

1) Auch die Bedingung, daß T einen „integrierenden Nenner" des Wärmedifferentials dQ darstellt, genügt bekanntlich noch nicht zur vollständigen Definition der Temperatur, sondern läßt gerade ihre wichtigste Eigenschaft unbestimmt.

Temperatur mit Notwendigkeit zur Frage nach dem Wesen der Irreversibilität, und dies seinerseits liegt ausschließlich begründet in der Existenz der Entropiefunktion. Letztere Größe bildet also den primären, allgemeinen, für alle Arten von Zuständen und Zustandsänderungen bedeutungsvollen Begriff, während die Temperatur daraus erst hervorgeht mittels der speziellen Bedingung des Wärmegleichgewichtes, in welchem die Entropie ihr Maximum erreicht. Eine Entropie besitzt ein Körper nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in *jedem* Zustande, eine Temperatur aber nur dann, wenn der Zustand in gewissem Sinne stationär geworden ist. So kann man z. B. für ein Gas mit ganz beliebig vorgeschriebener Geschwindigkeitsverteilung stets die Entropie angeben, die Temperatur aber nur dann, wenn die Geschwindigkeitsverteilung mit der Maxwellschen genau oder nahezu zusammenfällt.

Clausius und Maxwell scheinen noch nicht den Versuch einer direkten allgemeinen mechanischen Definition der Entropie gemacht zu haben. Diesen Schritt zu tun, war erst L. Boltzmann vorbehalten, welcher, ausgehend von der kinetischen Theorie der Gase, die Entropie allgemein und eindeutig durch den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des mechanischen Zustandes definiert hat. Neuerdings ist der Boltzmannschen mechanischen Definition der Entropie eine andere, und sogar noch eine zweite und eine dritte, an die Seite gestellt worden, und zwar ebenfalls auf Grundlage der Wahrscheinlichkeitsrechnung, in dem Werke über statistische Mechanik von J. W. Gibbs. Die Gibbsschen Definitionen erheben insofern Anspruch auf allgemeinere Bedeutung, als sie von vornherein gar keine besonderen Annahmen über die Natur des betrachteten mechanischen Systems zur Voraussetzung haben; sie lassen sich prinzipiell mit demselben Erfolge auf Systeme von vielen, wie auch von wenigen Freiheitsgraden, bestehend aus gleichartigen oder aus ungleichartigen Bestandteilen, anwenden; jeder einzelnen Definition der Entropie entspricht natürlich gemäß der schon oben erwähnten Gleichung $dQ = T.dS$ eine besondere Definition der Temperatur. Für Systeme von einer sehr großen Zahl von Freiheitsgraden führen aber, wie Gibbs allgemein zeigt, seine drei verschiedenen Definitionen immer zu demselben Resultate, so daß z. B. für einen Komplex von

sehr vielen Molekülen, wie ihn jeder warme Körper vorstellt, nur eine einzige Definition der Entropie übrig bleibt, welche mit derjenigen der Thermodynamik übereinstimmt.

Es sollen nun in der folgenden Studie die genannten verschiedenartigen Definitionen näher ins Auge gefaßt und ihre Bedeutung an der Hand eines einfachen Spezialfalles verglichen werden, um daraus womöglich Anhaltspunkte zu gewinnen zur Entscheidung der prinzipiellen, von Gibbs noch offen gelassenen Frage, welcher Definition der Entropie und der Temperatur endgültig der Vorrang vor den übrigen zuzuerkennen ist. Wir betrachten zu dem Zwecke ein mechanisches System, welches aus einer großen Zahl n frei beweglicher in ein bestimmtes Volumen v eingeschlossener materieller Partikel (Atome) besteht. Die Energie ε des Systems sei nur kinetischer Art:

$$\varepsilon = \sum \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2). \tag{1}$$

Es soll die Entropie dieses Systems nach den verschiedenen vorliegenden Definitionen berechnet werden.

Sowohl Boltzmann als auch Gibbs gehen aus von dem Begriff einer Komplexion („Phase“), d. h. der Gesamtheit der gleichzeitigen Werte der unabhängigen $3n$ Koordinaten $x_1, y_1, z_1, \ldots x_n, y_n, z_n$ und der $3n$ Impulse $m_1 \dot{x}_1, m_1 \dot{y}_1, m_1 \dot{z}_1 \ldots m_n \dot{x}_n, m_n \dot{y}_n, m_n \dot{z}_n$. Jeder einzelnen Partikel sind drei bestimmte Koordinaten und drei bestimmte Impulse zugeordnet, welche ihre Lage und ihre Geschwindigkeit angeben. Im allgemeinen werden alle in dem System enthaltenen Partikel von Natur verschiedenartig sein. Falls gleichartige unter ihnen vorkommen, so sind, um Unbestimmtheiten zu vermeiden, dieselben numeriert oder in irgend einer anderen Weise individuell charakterisiert zu denken. Denn wenn eine Zustandsänderung des Systems durch eine gegebene Änderung der Koordinaten und Impulse eindeutig bestimmt sein soll, so muß man wissen, auf welche Partikel sich jede Koordinate und jeder Impuls bezieht.

Untersuchen wir nun zunächst den Fall des stationären Bewegungszustandes, und zwar unter der Annahme, daß alle Partikel des Systems von Natur gleichartig sind, wie bei einem chemisch homogenen einatomigen Gase. Dann führen alle ver-

schiedenen Definitionen der Entropie zu dem nämlichen mit der Thermodynamik übereinstimmenden Ausdruck. Für die Boltzmannsche Definition darf dies als bekannt vorausgesetzt werden,[1]) für die drei Gibbsschen Definitionen dagegen ist die direkte Berechnung vielleicht nicht ohne Interesse, zumal dieselben sich schon in der äußeren Form von der Boltzmannschen sehr erheblich unterscheiden. Ja, die erste scheint sogar auf den ersten Anblick einen entgegengesetzten Sinn zu haben. Während nämlich Boltzmann die Entropie durch den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit definiert, ist die Entropie nach der ersten Definition von Gibbs der negativ genommene mittlere Logarithmus der Wahrscheinlichkeit. Bei irreversiblen Prozessen nimmt also bei Gibbs der mittlere Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ab, während bei Boltzmann der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit zunimmt. Dieser Widerspruch der beiden Definitionen der Entropie ist aber nur ein scheinbarer, er verschwindet sogleich, wenn man darauf Rücksicht nimmt, daß die beiden Autoren mit dem Worte Wahrscheinlichkeit hier gänzlich verschiedene Begriffe verbinden. Dies muß zunächst näher erörtert werden.

Boltzmann gewinnt den Ausdruck für die Größe der Wahrscheinlichkeit dadurch, daß er ausgeht von dem Unterschied zwischen einem Zustand des betrachteten Systems und einer Komplexion des betrachteten Systems. Ein Zustand des Systems ist bestimmt durch das Gesetz der Raum- und Geschwindigkeitsverteilung, d. h. durch die Angabe der Anzahl Partikel, welche in jedem einzelnen Elementargebiet des Raumes und der Geschwindigkeiten liegen, wobei angenommen ist, daß auf jedes der als gleichgroß angenommenen Elementargebiete immer noch sehr viele Partikel entfallen. Hiernach umfaßt ein bestimmter Zustand des Systems eine sehr große Anzahl von Komplexionen. Denn wenn irgend zwei Partikel, welche verschiedenen Gebieten angehören, ihre Koordinaten und Impulse tauschen, so erhält man eine neue Komplexion, aber den nämlichen Zustand. Nimmt man nun mit Boltzmann alle Komplexionen als gleichwahrscheinlich an, so ergibt die Anzahl

---

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. p. 38 ff. 1896.

der Komplexionen, welche ein bestimmter Zustand umfaßt, zugleich auch die Wahrscheinlichkeit und mithin die Entropie des Systems in dem betreffenden Zustande, bis auf eine unbestimmt bleibende additive Konstante. Für diese Definition der Entropie ist offenbar die gemachte Voraussetzung wichtig, daß alle Partikel gleichartig sind; denn sonst würde eine Vertauschung von Partikeln aus verschiedenen Gebieten nicht nur die Komplexion, sondern auch den Zustand ändern.

Bei Gibbs dagegen spielt die Frage nach der Gleichartigkeit der in dem System enthaltenen Partikel für die Bestimmung der Entropie ebensowenig eine Rolle, wie die nach dem Gesetz ihrer Raum- und Geschwindigkeitsverteilung. Die Definition der Entropie erfordert hier überhaupt gar kein näheres Eingehen auf die Natur des betrachteten Systems. Was hier in Rechnung gezogen wird, ist vielmehr die Gesamtheit der Komplexionen, die man erhält, wenn man dem System alle innerhalb besonderer Beschränkungen möglichen verschiedenen Werte der Koordinaten und der Geschwindigkeiten erteilt denkt. Die Werte der Koordinaten sind durch die Größe des gegebenen Volumens v beschränkt, für die Geschwindigkeiten aber werden besondere Festsetzungen getroffen, und je nach der Wahl dieser Festsetzungen erhält man verschiedene Definitionen der Entropie.

Bei der *ersten* Definition von Gibbs werden alle Geschwindigkeiten von $-\infty$ bis $+\infty$, also alle Werte der Energie ε des Systems zwischen 0 und ∞ als möglich zugelassen, und es wird die Wahrscheinlichkeit P einer Komplexion (oder eines Zustandes, was hier keinen Unterschied macht) definiert durch die Festsetzung:

$$P = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}},$$

wobei ψ und Θ Konstante vorstellen, welche bestimmt sind durch den Wert 1 des Integrals von P über das ganze Komplexionsgebiet, und durch den Mittelwert $\bar{\varepsilon}$ der Energie für alle Komplexionen, eine jede nach Maßgabe ihrer Wahrscheinlichkeit gerechnet. Dies ergibt für den vorliegenden Fall:

$$1 = \int \ldots \int P\, d x_1 \ldots d z_n \,.\, m\, d \dot{x}_1 \ldots m\, d \dot{z}_n,$$

oder, mit Substitution des Wertes von P und Ausführung der Integrationen über die Koordinaten und die Geschwindigkeiten, wobei ε durch Gleichung (1) gegeben ist:

$$1 = e^{\frac{\psi}{\Theta}} . v^n . (2\pi m \Theta)^{\frac{3n}{2}} .$$

Ferner:

$$\bar{\varepsilon}\int \dots \int P\, d x_1 \dots m\, d \dot{z}_n = \int \dots \int \varepsilon P\, d x_1 \dots m\, d \dot{z}_n .$$

Daraus auf ähnliche Weise:

$$\bar{\varepsilon} = \tfrac{3}{2} n \Theta .$$

Hieraus folgen für Θ und ψ die Werte:

$$\Theta = \frac{2\bar{\varepsilon}}{3n}, \qquad \psi = -\bar{\varepsilon} \log \frac{4\pi m \bar{\varepsilon}}{3n} - \frac{2\bar{\varepsilon}}{3} \log v .$$

Nun ist nach Gibbs die Entropie der negativ genommene mittlere Logarithmus der Wahrscheinlichkeit, also:

$$-\overline{\log P} = \frac{\bar{\varepsilon} - \psi}{\Theta} = \frac{3n}{2} \log \bar{\varepsilon} + n \log v + \text{const.}$$

und dieser Ausdruck entspricht in der Tat nach Größe und Vorzeichen der Entropie eines einatomigen Gases. Insbesondere verhalten sich die Koeffizienten der beiden Logarithmen, welche das Verhältnis $c_v / (c_p - c_v)$ angeben, wie 3 : 2.

Bei der *zweiten* Definition von Gibbs wird nicht ein Mittelwert, sondern der genaue Wert der Energie des Systems ε als gegeben angenommen; bei der Berechnung der Entropie werden aber alle diejenigen Geschwindigkeiten der Partikel in Betracht gezogen, welche einer Energie des Systems entsprechen, die *kleiner* ist als die gegebene Energie ε. Dann ist die Entropie gleich dem Logarithmus des Volumens V des gesamten so erhaltenen Komplexionsraumes. Daher erhält man hier für die Entropie:

$$\log V = \log \int \dots \int d x_1 \dots d z_n . m\, d \dot{x}_1 \dots m\, d \dot{z}_n .$$

Die Grenzen der Integrale für die Koordinaten $x_1 \dots z_n$ sind bestimmt durch das gegebene Volumen v des Systems, die Grenzen für die Geschwindigkeitskomponenten $\dot{x}_1 \dots \dot{z}_n$ aber dadurch, daß:

$$\tfrac{1}{2} m (\dot{x}_1^2 + \dots + \dot{z}_n^2) \leqq \varepsilon .$$

Jede einzelne Geschwindigkeitskomponente liegt also notwendig zwischen den Grenzen $\pm\sqrt{2\varepsilon/m}$. Die weitere Berechnung ergibt für die Entropie:

$$\log V = \log v^n + \log \int \ldots \int d\left(\dot{x}_1 \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right) \ldots d\left(\dot{z}_n \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right) . (2\varepsilon m)^{\frac{3n}{2}},$$

wobei das Integrationsgebiet bestimmt ist durch die Bedingung:

$$\left(\dot{x}_1 \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right)^2 + \ldots + \left(\dot{z}_n \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right)^2 \leqq 1.$$

Man ersieht hieraus, daß das $3n$-fache Integral folgenden Wert besitzt:

$$(2\varepsilon m)^{\frac{3n}{2}} . C,$$

wobei C eine reine Zahl vorstellt. Daraus folgt für die Entropie:

$$\log V = n \log v + \frac{3n}{2} \log \varepsilon + \text{const.},$$

wesentlich übereinstimmend mit der ersten Definition der Entropie.

Die *dritte* Gibbssche Definition der Entropie endlich hängt mit der zweiten einfach dadurch zusammen, daß man die Entropie nicht $= \log V$, sondern $= \log d V / d\varepsilon$ setzt. Da nun nach der letzten Gleichung durch Differentiation:

$$\frac{1}{V} \frac{d V}{d\varepsilon} = \frac{3n}{2\varepsilon} \quad \text{oder} \quad \frac{d V}{d\varepsilon} = \frac{3n}{2} . \frac{V}{\varepsilon},$$

so ergibt sich nach der dritten Definition für die Entropie:

$$\log \frac{d V}{d\varepsilon} = \log V - \log \varepsilon + \text{const.}$$

$$= n \log v + \left(\frac{3n}{2} - 1\right) \log \varepsilon + \text{const.}$$

also, da n eine große Zahl ist, wiederum wesentlich der frühere Wert.

Für den Fall vieler gleichartiger Partikel im stationären Bewegungszustand führen mithin die verschiedenartigen Definitionen alle im wesentlichen zu demselben Ausdruck der Entropie. Daraus folgt, daß sich aus der Untersuchung dieses Falles keinerlei Entscheidung zu gunsten der einen oder der anderen Definition ableiten läßt. Gehen wir nun aber über zu dem allgemeinen Fall, daß von den Partikeln mehrere ver-

schiedene Arten vorhanden sind, wie er bei einer Mischung verschiedener Gase realisiert ist, und fragen hierfür nach dem Ausdruck der Entropie, so ergeben die Definitionen von Boltzmann und von Gibbs wesentlich abweichende Resultate. Die Boltzmannsche Definition liefert nämlich mit Rücksicht darauf, daß nun die Anzahl der Komplexionen, welche einem gegebenen Zustande entsprechen, wesentlich modifiziert wird, einen Wert für die Entropie, welcher dem aus der Thermodynamik abgeleiteten in jeder Hinsicht entspricht, einschließlich derjenigen Glieder, die von den Konzentrationen der verschiedenen Atomarten herrühren. Die Gibbsschen Definitionen dagegen, welche auf die Natur der Partikel gar keine Rücksicht nehmen, ergeben wieder dieselben Ausdrücke, die oben berechnet sind, sie erteilen also zunächst keinen Aufschluß über die Art, wie die verschiedenen Konzentrationen in die additive Konstante des Entropieausdruckes eingehen. Will man auf diesem Wege zu der thermodynamischen Form der Entropie gelangen, so ist hier eine nachträgliche Ergänzung der Definition der Entropie notwendig, und diese Ergänzung kann nur dadurch geliefert werden, daß man zu den früher betrachteten Komplexionen noch neue Komplexionen mit in die Berechnung hineinzieht, indem nämlich nicht nur die Koordinaten und die Geschwindigkeitskomponenten, sondern auch die Anzahl der verschiedenartigen Partikel des Systems innerhalb gewisser Festsetzungen variiert wird. Diesen Schritt hat Gibbs auch vollzogen im letzten Kapitel seines angeführten Werkes durch die Einführung des „grand ensemble“ im Gegensatz zu dem bis dahin allein benutzten „petit ensemble“, wobei die Betrachtungen allerdings etwas verwickelt werden. Immerhin gelangt man durch sie schließlich zu den bekannten thermodynamischen Formeln.

Vergleicht man nun an der Hand der angestellten Überlegungen die Eigentümlichkeiten der verschiedenartigen Wege, welche zur Gewinnung des Ausdruckes der Entropie eingeschlagen werden können, so läßt sich bei der Boltzmannschen und bei den Gibbsschen Definitionen ein sehr wesentlicher Unterschied feststellen. Will man nämlich für ein im stationären Bewegungszustand befindliches System mit gegebenen Molekülzahlen, gegebenen Volumen und gegebener

Energie die Entropie nach Gibbs bestimmen, so ist man genötigt, nicht nur die gegebenen Werte der Molekülzahlen, des Volumens und der Energie ins Auge zu fassen, sondern auch unendlich viele andere Werte aller dieser Größen mit in die Rechnung hineinzuziehen. So hat man z. B., trotzdem das Volumen gegeben ist, bei der Berechnung der Entropie stets alle diejenigen Komplexionen zu berücksichtigen, bei welchen das System irgend ein Volumen einnimmt, das kleiner ist als das gegebene. Und ebenso verhält es sich mit der Energie: Nicht nur die gegebene Energie ist zu betrachten, sondern unendlich viele andere mehr oder weniger weit abliegende Werte der Energie. Dagegen hat man bei der Berechnung der Entropie nach Boltzmann von vornherein und prinzipiell nur diejenigen Komplexionen zu berücksichtigen, welche mit dem gegebenen Zustande in aller Strenge vereinbar sind. Unbestimmt und daher den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen ist hier nicht, wie bei Gibbs, die Molekülzahl, das Volumen und die Energie des ganzen Systems, sondern vielmehr die spezielle Komplexion, die mit den bestimmt vorgeschriebenen Werten jener Größen vereinbar ist. Nach diesem Gesichtspunkte beurteilt, erscheint die Boltzmannsche Auffassung der Entropie beträchtlich einfacher und sachgemäßer.

Die endgültige Entscheidung der Frage nach der allgemeinsten und rationellsten Definition der Entropie kann aber, wie schon in den einleitenden Worten dieses Aufsatzes hervorgehoben wurde, nur durch die Berechnung der Entropie für solche Zustände geliefert werden, welche von dem wahrscheinlichsten Zustande merklich abweichen. Für diesen Fall hat nun Gibbs, soviel ich sehe, überhaupt keine allgemeine Vorschrift gegeben, da er derartige Zustände nur insoweit behandelt, als sie sich aus stationären Zuständen zusammensetzen lassen. Die Boltzmannsche Definition dagegen reicht, wie bekannt, ohne weiteres auch für Zustände mit ganz beliebig vorgeschriebenen Lagen und Geschwindigkeiten der Partikel aus.

Daher glaube ich als Resultat dieser Untersuchung aussprechen zu dürfen, daß die auf den ersten Anblick bestechende Allgemeinheit, welche Gibbs der Fassung seiner verschiedenen Definitionen der Entropie gegeben hat, indem darin auf die

system by changes which do not violate the given external conditions.

The Principles of Conservation and Degradation of Energy. The total energy of any system is unaltered by the mutual actions of its different parts.

The effect of these actions may decrease, and can never increase the amount of available energy present in the system under any given conditions.

3. *Characteristics of a thermal system.* There are certain processes in nature such as the friction of fluids in which the available energy of a body is absorbed by being transformed into other forms of energy within the elements of which the body is composed, and in such cases it is not always necessary to assume that energy passes from one part of the system to another otherwise than by the performance of mechanical work. Such processes could, however, be equally well and more simply explained, as is indeed often done in text-books, by restricting the term "energy" to dynamical energy potential and kinetic and replacing the principles of conservation and degradation by an axiom of energy to the effect that the energy of a system tends to decrease and never to increase. In order to take account of phenomena which cannot be explained by this simple alternative, it seems inevitable that we should assume our systems to be endowed with the property that energy can flow from one system or part of the system to another otherwise than by the performance of mechanical work.

Further it is necessary that such transferences should sometimes be accompanied by an irreversible loss of available energy, for if this were not the case it would be possible by a proper choice of generalised coordinates to bring the changes in question under the principles of rational mechanics in which case the transferred energy would assume the form of work done by the variation of the coordinates so chosen.

In thermodynamics itself we have an illustration of this very point. So long as only reversible transformations are concerned, the equations of thermodynamics are identical in form with the equations of dynamics with the addition of a further position coordinate (the entropy) and the corresponding force-component (the temperature).

18. The Law of Degradation of Energy as the fundamental principle of thermodynamics.

By G. H. Bryan in Bangor (North Wales).

---

1. In most text books, the study of thermodynamics is approached from a historical point of view being based on the discoveries of the Mayer-Joule principle of equivalence of heat and work and Carnot's principle as modified by Clausius and Kelvin. Very few writers have attempted to present thermodynamics as a purely deductive subject or to render it independent of preconceived notions concerning heat and temperature in the same way that rational mechanics has been rendered independent of preconceived notions of mass and force. But the study of abstract dynamics has led to such valuable results in the interpretation of physical phenomena, that it appears desirable that the fundamental principles of thermodynamics should be presented in an equally formal manner. As it is unnecessary to again traverse ground that has already been covered by writers on dynamics, this is best done by examining what modifications have to be made in the properties of an ideal dynamical system in order to obtain a thermodynamical system.

It has for some time past appeared to me that the principles of Conservation and Degradation of Energy afford the best starting points for a treatment such as is here proposed. In the present paper I propose to give an outline of the results at which I have arrived in working out this method, in the hope that other workers may be induced to turn their attention in the same direction more than they have done hitherto.

2. *Definition of available Energy.* — The *available energy* of a system subject to given external conditions is the maximum amount of mechanical work that could be obtained from the

system by changes which do not violate the given external conditions.

The Principles of Conservation and Degradation of Energy. The total energy of any system is unaltered by the mutual actions of its different parts.

The effect of these actions may decrease, and can never increase the amount of available energy present in the system under any given conditions.

3. *Characteristics of a thermal system.* There are certain processes in nature such as the friction of fluids in which the available energy of a body is absorbed by being transformed into other forms of energy within the elements of which the body is composed, and in such cases it is not always necessary to assume that energy passes from one part of the system to another otherwise than by the performance of mechanical work. Such processes could, however, be equally well and more simply explained, as is indeed often done in text-books, by restricting the term "energy" to dynamical energy potential and kinetic and replacing the principles of conservation and degradation by an axiom of energy to the effect that the energy of a system tends to decrease and never to increase. In order to take account of phenomena which cannot be explained by this simple alternative, it seems inevitable that we should assume our systems to be endowed with the property that energy can flow from one system or part of the system to another otherwise than by the performance of mechanical work.

Further it is necessary that such transferences should sometimes be accompanied by an irreversible loss of available energy, for if this were not the case it would be possible by a proper choice of generalised coordinates to bring the changes in question under the principles of rational mechanics in which case the transferred energy would assume the form of work done by the variation of the coordinates so chosen.

In thermodynamics itself we have an illustration of this very point. So long as only reversible transformations are concerned, the equations of thermodynamics are identical in form with the equations of dynamics with the addition of a further position coordinate (the entropy) and the corresponding force-component (the temperature).

4. We are thus led to define a *thermodynamical system* as one possessing the following properties distinguishing it from the systems considered in rational mechanics.

(1) Its total energy is not a function of the position coordinates and the corresponding generalised velocity components alone, but is capable of independent variation.

(2) This variation consists in transferences of energy between different parts of the system or between the system and other systems, in conformity with the principle of conservation of energy.

(3) These transferences of energy are distinguished from those considered in rational dynamics in that they are generally accompanied by a loss of available energy and are therefore, by the principle of degradation of energy, irreversible. In the systems of rational dynamics all energy is available and all transformations are reversible.

5. *Definition of quantity of heat.* When energy flows from one system or part of a system to another otherwise than by the performance of mechanical work through the variation of the position coordinates, the energy so transferred is called *heat.*

If, then, the energy of a body increases by dU while the body at the same time performs mechanical work of amount dW, the body is said to receive a quantity of heat dQ defined by the relation

$$(1) \qquad dQ = dU + dW.$$

This relation thus affords a definition of "quantity of heat" absorbed or emitted by a body. It is to be observed that we cannot speak of the quantity of heat contained in a body because it is possible to make a body undergo cyclic transformations in which energy is continuously given out in the form of heat and absorbed in the form of work.

6. *Condition of internal heat equilibrium.* It follows from the principle of degradation of energy that any system subjected to given external conditions will tend to assume an equilibrium state in which the available energy is a minimum for variations depending on the flow of heat between the different parts of the system, conformably to the given external

conditions. When this is the case, the system may be said to be *thermically homogeneous.*

The state of a system may be varied, consistently with the existence of heat-equilibrium between the parts of the system either (*a*) by imparting energy in the form of heat to the system as a whole in such a way as to maintain an equilibrium distribution, or (*b*) by variations in the generalised coordinates defining the dynamical state of the system.

It follows that if the state of a thermically homogeneous system is defined by n variables or generalised coordinates for changes which involve no transmission of heat to or from the system as a whole, then, when such transmissions of heat are taken into account, $n+1$ variables will be required to define the state of the system. Since the passage of heat to or from the body involves gain or loss of energy, we may, in the first instance, choose these $n+1$ variables to be the generalised position-coordinates of the system and the energy U.

A transformation in which no heat is gained or lost is called an *adiabatic transformation.* If $x_1, x_2, \ldots x_n$ are the generalised position-coordinates, $X_1, X_2, \ldots X_n$ the corresponding generalised force-coordinates, it follows that adiabatic transformations are given by the differential equation

$$dU = \Sigma X dx$$

connecting the $n+1$ independent variables $U, x_1, x_2, \ldots x_n$.

In the case of a homogeneous fluid substance the state will be completely defined either by the total volume V and energy U or by the volume and energy of unit mass which we shall call v, u. If p is the pressure, and we adopt the former alternative, then since

$$dU = dQ - p\,dV$$

$$p = \left(\frac{dU}{dV}\right)_{dQ=0}$$

Hence p is known when U, V are known and conversely the state of the system is known when p and U are known. For such a system the state may be completely defined by the variables p and V or p and v instead of U and V or u and v. By the new choice of variables, the transformations can be

represented by an indicator diagram as is explained in text books.

7. *The Second Law of thermodynamics.* Let M and N be two independent thermically homogeneous systems. If the states of these systems are such that their total available energy is decreased by the passage of a small quantity of heat from M to N, it follows at once from the principle of degradation of energy

(a) that heat can flow, and, in general, tends to flow of itself from M to N,

(b) that heat cannot be made to pass from N to M without supplying available energy from without.

If we define one system as being *hotter* or *colder* than another according as the available energy of the two is decreased or increased by transporting a small quantity of heat from the first to the second, statement (*b*) is identical with the usual statement of the second law which asserts that heat cannot pass from a colder to a hotter body without some other change taking place.

8. *Carnot's Cycle.* To transport heat from N to M where M is hotter than N (according to the above definition) available energy must be supplied from without. The simplest way of doing this is by the familiar process of Carnot's cycle reversed, in which an auxiliary body L is taken which first receives heat from N, and is then, by compression or otherwise, brought to a state capable of imparting heat to N. To supply the available energy absorbed in a cyclic transformation of the auxiliary body a balance of work-energy must be supplied to this body in each cycle, and by the principle of conservation an equivalent amount of heat-energy must be given to the body M, over and above that taken from N. We may thus suppose a quantity of heat $d\,Q_N$ taken from N, a quantity $d\,Q_M$ given to M and a quantity of work $d\,A = d\,Q_M - d\,Q_N$ performed on the auxiliary body during the process.

The reverse process is the ordinary direct Carnot's cycle in which $d\,Q'_M$ is received from M, $d\,Q'_N$ is given to N, and work $d\,A' = d\,Q'_M - d\,Q'_N$ is done by the auxiliary body during the cycle.

By the well known proof of combining the direct and reversed motions, the principle of limited availability gives that

$$\frac{d\,A'}{d\,Q'_M} \leqq \frac{d\,A}{d\,Q_M}$$

and therefore

$$\frac{d\,Q'_N}{d\,Q'_M} \geqq \frac{d\,Q_N}{d\,Q_M} \quad \text{or} \quad \frac{d\,Q'_M}{d\,Q'_N} \leqq \frac{d\,Q_M}{d\,Q_N}$$

and by considering the limiting case where the combination of the direct and reversed cycles is accompanied by no loss of availability (*assuming* such a case possible) we get

$$(2) \qquad \left(\frac{d\,Q'_M}{d\,Q'_N}\right)_{maximum} = \left(\frac{d\,Q_M}{d\,Q_N}\right)_{minimum}$$

9. Let each of these limiting ratios be written equal to T_{MN} for the bodies M and N. Then the following properties are readily shown to be satisfied by the function T_{MN}.

(1) T_{MN} is constant for the same two thermically homogeneous systems in the same two states. It is therefore only a function of the variables by which the states of the bodies M and N are specified.

(2) T_{MN} is independent of the size of the systems M and N provided that they are thermically homogeneous. In the case of homogeneous fluids, T_{MN} is therefore a function of their volumes and energies *per unit mass*, not of their total volumes and energies.

(3) T_{MN} is equal to unity when heat-equilibrium exists between M and N, it is greater than unity when heat can flow of itself from M to N and less than unity when heat can only flow of itself from N to M.

(4) $T_{MN} \times T_{NM} = 1$.

(5) The ratio T_{MN} for two systems M, N, is equal to the corresponding ratio $T_{M'N'}$ for any other two systems M', N', of which M' is in thermal equilibrium with M and N' is in thermal equilibrium with N.

(6) Taking a third system P we have by comparing the cycle between M and N with a combination of two cycles between M and P and between P and N respectively

$$(3) \qquad T_{MN} = T_{MP} \times T_{PN} = \frac{T_{MP}}{T_{NP}}$$

10. *Temperature.* Now let the system P be taken to be a standard system whose state is kept constantly fixed while other systems are compared with it. Then it is no longer necessary to specify the state of P in the expression T_{MP}, and we may therefore write T_M for T_{MP}.

The expression T_M will then be a function only of the variables which define the state of the system M.

T_M is said to be the *absolute temperature* of the body M referred to P as unit of absolute temperature. If any other body Q be substituted for P, the unit of absolute temperature will be altered but the numerical measures of the temperatures of all bodies will be altered in the same ratio.

The properties proved in the last article are identical with the properties of temperature proved in treatises on experimental heat. We thus have a deduction of these temperature properties from the Principle of Availability, which is independent of any preconceived ideas regarding temperature.

11. *Entropy.* The following results follow at once by the ordinary methods given in text books, and they need not be discussed in detail in the present connection.

(1) If a body is surrounded by a medium whose temperature T_e is a function of the time only, then in any reversible cycle, the cyclic integral

$$(4) \qquad \left(\int\right)\frac{dQ}{T_e} = 0$$

where dQ is the quantity of heat absorbed at temperature T_e.

(2) For reversibility there must be no loss of available energy between the body and the medium, therefore at any instant the temperature T_e of the medium is equal to the temperature T'_i of the body and we have therefore also

$$(4a) \qquad \left(\int\right)\frac{dQ}{T_i} = 0.$$

(3) The last result holds even if the temperatures T_i and T_e of the body and medium are unequal, provided that *no irreversible changes occur within the body itself.* The transformation is then said to be *conditionally irreversible,* the only irreversible

processes arising from the passage of heat between the body and medium. For such a cycle we have therefore

(4 b) $$\left(\int\right)\frac{dQ}{T_i} = 0 \qquad \text{but} \left(\int\right)\frac{dQ}{T_e} < 0$$

(4) The *entropy* of a thermically homogeneous system, *i, e* a system whose temperature is a function of the time only is defined by

(5) $$\int_A^B \frac{d\dot{Q}}{T_i} = S_B - S_A \qquad \text{or } \frac{dQ}{T_i} = dS:$$

(5) The entropy of a system of bodies is defined as the sum of the entropies of the parts of the system, and hence if the system consists of different parts $M, N \ldots$ at temperatures $T_M, T_N \ldots$

(5 a) $$dS = \frac{dQ_M}{T_M} + \frac{dQ_N}{T_N} + \ldots = \Sigma\frac{dQ}{T}$$

where dQ_M is the whole heat received by the part M at temperature T_M, whether this heat be received from outside or from other parts of the system. The only limitation to this statement is that no irreversible changes must occur within the separate portions $M, N.$

(6) Where the temperature varies from point to point the summation of the last case must be replaced by an integral, and we shall write the resulting equation

(5 b) $$dS = \int\frac{dQ'}{T}dm$$

where $dQ'dm$ is the quantity of heat absorbed by the element dm when its temperature is $T.$ In this notation dQ' will stand for quantity of heat absorbed *per unit mass* in the neighbourhood of the point whose temperature is T, and the sign of integration will refer to the various mass elements of the body.

(7) The equation holds good provided only that no irreversible or discontinuous changes occur in the interior of the mass elements $dm.$ Where such irreversible changes occur it

is usually if not always possible to connect the initial and final states by a reversible continuous series of transformations, and the difference between the entropy of the initial and final states will then be *defined* to be the same as would be produced by these reversible transformations.

This or its equivalent is the only possible definition of entropy consistent with the assumption that the entropy of the system at any instant depends only on the state of the system at that instant and not on its previous history. If this assumption were not made the theory of thermodynamics would involve the consideration of changes of entropy of a purely arbitrary character corresponding to no real physical phenomena.

12. *Deduction of the fundamental equations.* We shall now show how the principle of degradation of available energy can be used to obtain the conditions of equilibrium and stability of a thermodynamical system, without making use of Clausius' inequality. To do this it is only necessary to construct expressions for the available energy of the system subject to the given external conditions, and we shall consider the following cases.

System surrounded by an indefinite medium of uniform temperature T_0 and pressure p_0. We do not suppose the system to have attained its equilibrium state, so that its pressure and temperature are not necessarily the same as those of the medium. Let the system consist of r parts characterised by the suffixes $1, 2, \ldots r$ and suppose for the sake of simplicity that the state of the rth part is fully specified by the variables p_r, V_r, T_r, S_r, U_r, of which only two are independent.

Then if a quantity dQ_r of heat be withdrawn from the rth part, it follows from above that a quantity of *at least* $dQ_r \times T_0/T_r$ will have to be given to the medium, and hence that the maximum amount of mechanical work derivable from dQ_r is

$$dQ_r\left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right)$$

Moreover when the volume expands by an amount dV_r, against the external pressure the amount of work done is

$p_r - p_0) \, dV_r$. Hence the total amount of available energy of the rth portion is measured by the integral

(6) $$A_r = \int dQ_r \left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right) + \int (p_r - p_0) \, dV_r .$$

The quantities under the integral signs vanish and change sign when $T_r = T_0$, $p_r = p_0$ hence the maximum amount of mechanical work is obtained when the system is brought to temperature T_0 and pressure p_0.

Now $dQ_r = - T_r \, dS_r$, hence the integral representing the available energy of the whole system becomes

$$- \sum \int (T_r - T_0) \, dS_r + \sum \int (p_r - p_0) \, dV_r .$$

But by the equations of thermodynamics

(7) $$dU_r = T_r \, dS_r - p_r \, dV_r .$$

Hence the total available energy is

$$A = - \sum \int (dU_r - T_0 \, dS_r + p_0 \, dV_r)$$

taken from the initial state to the state $T_0 p_0$

$$= \sum (U_r - T_0 S_r + p_0 V_r) - \sum (U^0{}_r - T_0 S^0{}_r + p^0 V^0{}_r)$$

where U_r^0, S_r^0, V_r^0 refer to the rth body in the final state (T_0, p_0). This expression gives on summation

(8) $$A = (U - U_0) - T_0 (S - S_0) + p_0 (V - V_0) .$$

It follows from this expression that if

$$U - T_0 S + p_0 V > U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0$$

the system can pass from the state (U, S, V) to the state (U_0, S_0, V_0) but cannot pass in the reverse direction unless available energy be supplied from without. This condition is therefore the condition that the state $(U_0 \, S_0 \, V_0)$ should be one of stable equilibrium, a well known result.

13. *System surrounded by an envelope of invariable volume V_0 kept at constant temperature T_0.* In this case the differential of the available energy is given by

(9) $$dA = - \sum (T_r - T_0) \, dS_r + \sum p_r \, dV_r$$

and the condition of constancy of volume gives

(10) $$\sum dV_r = 0 .$$

The state of minimum available energy is thus defined by

$$0 = dA = -\sum(T_r - T_0)\,dS_r + \sum p_r\,dV_r$$

for all variations consistent with $\sum dV_r = 0$.

It follows that for this state

$$T_r = T_0,\ p_1 = p_2 \ldots = p_r = p_0 \text{ (say)}$$

and since

$$dU_r = T_r\,dS_r - p_r\,dV_r,$$

we have

$$dA = -\sum dU_r + T_0 \sum dS_r,$$

whence

$$A = \sum(U_r - T_0 S_r) - \sum(U_r^0 - T_0 S_r^0)$$

$$= U - U_0 - T_0(S - S_0) \tag{11}$$

leading as before to the well known result that for stable equilibrium in the state U_0, S_0 we must have for all possible variations U, S,

$$U - T_0 S > U_0 - T_0 S_0.$$

We also notice that when the temperature of the system itself is T_0 its available energy becomes the free energy of **von Helmholtz.**

14. *System enclosed in a rigid envelope impervious to heat.* As in the last case the work done by the expansions of the different parts of the system is equal to

$$\sum p_r\,dV_r.$$

To estimate the available energy which can be converted into work by the transference of heat between different parts of the system, assume an auxiliary body at temperature T_0, and in the first place suppose heat is transferred between the various bodies of the system and the auxiliary body by means of **Carnot's** cycles.

If dQ_r is taken from the rth body then a quantity of heat $dQ_r \times T_0/T_r$ is given to the auxiliary body and the amount of work done is $dQ_r(1 - T_0/T_r)$.

If the total quantity of heat received in any interval by the auxiliary body is made equal to zero, the auxiliary body may be removed and the conditions will be those of a system

completely closed from outside influence. Equating to zero the heat received by the auxiliary body we have

$$(12) \qquad 0 = \sum d\,Q_r \frac{T_0}{T_r} = T_0 \sum d\,S_r = T_0\,d\,S$$

whence

$$S = \text{constant}$$

and the maximum work obtainable under this condition is

$$= \sum \int (d\,Q_r + p_r\,d\,V_r).$$

Since $d\,Q_r$ here represents heat taken from the rth body instead of heat given to that body, $d\,Q_r$ is equal and of opposite sign to the ordinary $d\dot{Q}$ of thermodynamics, and therefore $dQ_r + p_r\,d\,V_r = -\,d\,U_r$, and the expression for the available energy becomes

$$(13) \qquad A = -\sum \int d\,U_r = -\int d\,U = U - U_0 \quad \text{(say)}$$

the integration being made along an isentropic path from the given state to the state in which the energy U_0 is a minimum subject to the condition of constant entropy.

The condition for stable equilibrium requires that the available energy shall be a minimum, and therefore that the total energy U shall be a minimum for variations which keep the entropy S constant. This is one of the two alternative conditions of stability of an isolated system given by Gibbs.

15. *Clausius' principle for irreversible transformations.* Let any system be isolated from all external influences for any given interval of time. If the parts of the system are not in equilibrium amongst themselves, changes will occur in the internal state of the system, and the principle of degradation of energy states that these changes will be of such a character as to decrease and never to increase the available energy which the system would have when subjected to given external conditions.

Now we have obtained for the available energy of a system in the presence of an indefinitely extended medium at temperature T_0 the forms

$$A = (U - T_0\,S + P_0\,V) - (U_0 - T_0\,S_0 + P_0\,V_0)$$

or

$$A = (U - T_0 S) - (U_0 - T_0 S_0)$$

according to whether the pressure of the medium or the volume of the system is kept constant.

For changes which take place in the interior of the system alone, the total energy U and the volume V remain constant. The only quantity which can vary is the entropy S, and we see that the changes of entropy and available energy are connected by the relation

$$(14) \qquad \delta A = - T_0 \delta S .$$

Since A tends to decrease S tends to increase, and hence we have a proof of Clausius' principle according to which the entropy of a system is increased by irreversible changes occuring in the interior of the system. We also have, what is important, a physical interpretation of this gain of entropy, namely that it is equal to $1 / T_0$ times the decrease in the amount of available energy which the system would possess in the presence of a medium of temperature T_0.

Conversely the loss of available energy of the system due to internal changes is equal to T_0 times the increase of entropy, and is therefore proportional to T_0. The *total* available energy of the system in presence of the medium of temperature T_0 is not necessarily proportional to T_0 since the state for which the available energy vanishes is not independent of the temperature T_0.

16. *Conclusions.* We have thus shown

1) that the fundamental laws of thermodynamics may be deduced from the Principles of Conservation and Degradation of Energy without assuming any preconceived notions regarding heat and temperature, and with the simplest possible assumptions as to the general character of the phenomena;

2) that the conditions of equilibrium and stability applicable under different conditions can be deduced from considerations of available energy as easily as from the entropy-inequality, and more directly.

The great disadvantage of starting with the entropy-inequality is that it is difficult to form a clear conception of the meaning of entropy. On the other hand the methods here suggested

have the disadvantage that available energy is not a definite quantity but its amount may be varied by varying the external conditions. Thus while any given irreversible change involves a definite gain of entropy, the consequent loss of available energy in the presence of a medium of temperature T_0 would be proportionally reduced by substituting a proportionally colder medium. Owing, however to the importance of available energy from a physical or practical point of view it appears desirable that this very indeterminateness should receive prominent consideration in treating of the elementary principles of thermodynamics. It is only in this way that a clear understanding can be arrived at as to the ultimate influences of irreversible phenomena on the progress of events in the Universe.

(Eingegangen 27. Juli 1903.)

---

19. Zur Definition der spezifischen Ionengeschwindigkeit.

Von Heinrich Mache in Wien.

J. J. Thomson hat für die spezifische Ionengeschwindigkeit die folgende Formel aufgestellt. Es bedeute ε/m das Verhältnis zwischen Ladung und Masse des Ions, λ seine mittlere Weglänge, und c seine molekulare Geschwindigkeit, dann ist

$$u = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{m}\frac{\lambda}{c}.$$

Diese für die Elektronentheorie grundlegende Formel wurde bereits zu wiederholten Malen in der Weise verwendet, daß man für c die mittlere molekulare Geschwindigkeit $\bar{c}$ oder die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\sqrt{\overline{c^2}}$ einführte und auf diese Weise zu einem Mittelwert für u gelangte, der aber dann in einer von der üblichen völlig verschiedenen, der Natur der behandelten Aufgaben nicht entsprechenden Weise gebildet erscheint und daher quantitativ unrichtige Resultate ergeben muß; denn es ist ja der so erhaltene Mittelwert weder $\bar{u}$ noch auch $\sqrt{\overline{u^2}}$.

Es hat nun E. Riecke im 66. Bande der Annalen der Physik für die spezifische Ionengeschwindigkeit die Formel

$$u = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon}{m}\frac{\lambda}{c}$$

aufgestellt. Die Ableitung ist etwas kompliziert und der Zusammenhang mit der Thomsonschen Formel nicht ersichtlich. Vielleicht ist es daher nicht ohne Interesse nachzuweisen, daß auch die Thomsonsche Formel bei richtiger Mittelwertsbildung auf nahezu den gleichen Koeffizienten führt, wie er sich aus der Rieckeschen Betrachtung ergibt.

Die Ableitung der Thomsonschen Formel ist einfach und durchsichtig. Die Zeit, welche von einem Zusammenstoß des Ions bis zum nächsten verfließt, sei $\tau = \lambda/c$. Wäh-

rend dieser Zeit steht das Ion unter dem freien Einflusse des Feldes F, legt also in dieser Zeit mit der Beschleunigung

$$\gamma = \frac{s}{m} F$$

den Weg

$$s = \frac{\gamma}{2} \tau^2 = \frac{s F}{2 m} \frac{\lambda^2}{c^2}$$

in der Richtung des Feldes zurück und würde somit in einer Sekunde, falls sich nicht bei jedem Zusammenstoß die molekulare Geschwindigkeit änderte, im ganzen den Weg

$$s \cdot \frac{1}{\tau} = \frac{s F}{2 m} \frac{\lambda}{c}$$

zurücklegen. Es ist also für das Einheitsfeld

$$u = \frac{1}{2} \frac{s}{m} \cdot \frac{\lambda}{c} .$$

Wir können nun, wie dies in der Gastheorie ja allgemein üblich ist, λ, die Weglänge des Ions, als von der Temperatur und somit auch von der Geschwindigkeit c unabhängig betrachten. Dann läßt es sich aber leicht nachweisen, daß der Mittelwert von λ / c dem Produkte aus den Mittelwerten von λ und $1 / c$ gleich ist.[1] Es wird also auch der Mittelwert von u durch das Verteilungsgesetz der molekularen Geschwindigkeiten eindeutig gegeben sein. Die Zahl der Teilchen, deren molekulare Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ liegt, ist nach Maxwells Gesetz gleich

$$\frac{4 N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} d c,$$

---

1) Fassen wir nämlich aus der sehr großen Zahl N der verschiedenen λ / c diejenigen heraus, welche im Zähler das gleiche λ, etwa λ_1, aufweisen und nennen wir ihre Zahl n_1, definieren wir ferner in gleicher Weise λ_2, n_2, λ_3, n_3 etc., so wird:

$$\sum \frac{\lambda}{c} = \sum \frac{\lambda_1}{c} + \sum \frac{\lambda_2}{c} + \sum \frac{\lambda_3}{c} + \ldots,$$

$$= \frac{n_1 \lambda_1}{n_1} \sum \frac{1}{c} + \frac{n_2 \lambda_2}{n_2} \sum \frac{1}{c} + \frac{n_3 \lambda_3}{n_3} \sum \frac{1}{c} + \ldots$$

Da aber λ und c voneinander unabhängig sind, so ist auch

$$\frac{1}{n_1} \sum \frac{1}{c} = \frac{1}{n_2} \sum \frac{1}{c} = \frac{1}{n_3} \sum \frac{1}{c} = \ldots = \frac{1}{N} \sum \frac{1}{c} = \left(\frac{1}{c}\right).$$

Hieraus ergibt sich dann die Richtigkeit unseres Satzes.

worin α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bedeutet und N die Zahl der Teilchen ist, welche in der Volumeneinheit enthalten sind. Es ist weiter nach Thomsons Formel

$$dc = -\frac{2mc^2}{\varepsilon\lambda}du$$

und somit die Zahl der Teilchen, deren Ionengeschwindigkeit zwischen u und $u+du$ liegt, gleich:

$$= -\frac{4N}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\frac{\varepsilon^3\lambda^3}{8m^3u^4}e^{-\frac{\varepsilon^2\lambda^2}{4m^2\alpha^2u^2}}du.$$

Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit u, integrieren von 0 bis ∞ und dividieren durch N, so erhalten wir $\bar{u}$, multiplizieren wir hingegen mit u^2, integrieren von 0 bis ∞, dividieren durch N und ziehen aus dem Resultate die Wurzel, so erhalten wir $\sqrt{\overline{u^2}}$.

Es ist also:

$$\bar{u} = -\frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\frac{\varepsilon^3\lambda^3}{8m^3}\int_0^\infty\frac{1}{u^3}e^{-\frac{\varepsilon^2\lambda^2}{4m^2\alpha^2u^2}}du = \frac{2\varepsilon\lambda}{\sqrt{\pi}\,m\alpha}\int_0^\infty xe^{-x^2}dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\varepsilon}{m}\frac{\lambda}{\alpha}.$$

$$\overline{u^2} = -\frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\frac{\varepsilon^3\lambda^3}{8m^3}\int_0^\infty\frac{1}{u^2}e^{-\frac{\varepsilon^2\lambda^2}{4m^2\alpha^2u^2}}du = \frac{\varepsilon^2\lambda^2}{\sqrt{\pi}\,m^2\alpha^2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

$$\sqrt{\overline{u^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\varepsilon}{m}\frac{\lambda}{\alpha}.$$

Ersetzt man die wahrscheinlichste Geschwindigkeit α durch die mittlere $\bar{c}$ nach der bekannten Formel

$$\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\bar{c},$$

so wird auch:

$$\bar{u} = \frac{2}{\pi}\frac{\varepsilon}{m}\cdot\frac{\lambda}{\bar{c}} \quad \text{und} \quad \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\varepsilon}{m}\cdot\frac{\lambda}{\bar{c}}.$$

Der Koeffizient $2/\pi = 0{,}637$ unterscheidet sich also nur wenig von 0,667, dem Koeffizienten der Rieckeschen Formel.

Auch den wahrscheinlichsten Wert der Ionengeschwindigkeit wollen wir noch berechnen. Wir haben zu diesem Behufe nur den Ausdruck, welcher uns die Zahl der Teilchen gibt, deren Ionengeschwindigkeit zwischen u und $u+du$ liegt, nach u

zu differenzieren, den erhaltenen Ausdruck gleich Null zu setzen und nach u aufzulösen. Wir erhalten so:

$$U = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{m} \frac{\lambda}{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\varepsilon}{m} \frac{\lambda}{\bar{c}}.$$

Führt man diesen wahrscheinlichsten Wert in das Verteilungsgesetz der Ionengeschwindigkeiten ein, so läßt sich dasselbe auch in der Form schreiben:

$$-8\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{N U^3}{u^4} e^{-\frac{2U^2}{u^2}} du.$$

In allen Formeln für die Ionengeschwindigkeit bedeutet jetzt λ den arithmetischen Mittelwert der Weglänge und $\bar{c}$ den der Geschwindigkeit. In allen erscheint der Ausdruck $\varepsilon/m . \lambda/\bar{c}$. Von den in ihm enthaltenen Größen sind drei, nämlich ε, m und $\bar{c}$ durch die Natur des Ions und durch die Temperatur bestimmt. Von dem Gase, in dem sich das Ion bewegt, erscheint somit u nur insoweit abhängig, als λ hievon abhängt. Bezeichnen wir mit Λ die mittlere Weglänge des Gasmoleküls, so schwankt, welche Größe wir auch immer dem Ion zuschreiben, der Wert von λ zwischen Null und 4Λ. Die hohen Geschwindigkeiten, welche die Träger der Kathodenstrahlen aufweisen, würden also zur Annahme nötigen, daß gegenüber diesen allerdings als sehr klein angenommenen Teilchen die Moleküle des Gases sich so verhalten, als ob sie bis zu einem gewissen Grade durchdringbar wären. Auch die hohen Werte, welche die mittlere Weglänge der Elektronen nach den Berechnungen Pattersons[1]) in Metallen annimmt und welche von derselben Größenordnung sind, wie die mittlere Weglänge der Gase bei Atmosphärendruck, scheinen dafür zu sprechen.

---

1) J. Patterson, Phil. Mag. (6) **3.** p. 643. 1902.

(Eingegangen 28. Juli 1903.)

20. Gibt es unendlich große Geschwindigkeiten?

Von **Ludwig Matthiessen** in Rostock.

Wenn es sich um Geschwindigkeiten fortbewegter Massen handelt, so wird man die gestellte Frage jedenfalls mit *nein* beantworten müssen, sowohl was terrestrische als auch kosmische Bewegungen anbetrifft. Bei Bejahung der Frage würde man auch die Möglichkeit unendlich großer Kräfte annehmen müssen. Es kommen jedoch unendlich große Geschwindigkeiten bei Erscheinungen vor, welche auf dem Gebiete der Interferenzen liegen. Es mögen hier derartige Fälle behandelt werden.

Wenn man mit Hilfe zweier unisoner Stimmgabeln auf Quecksilber oder irgend einer anderen Flüssigkeit zwei sich durchkreuzende Kreiswellensysteme erregt, so beobachtet man bekanntlich stehende hyperbolische Interferenzlinien, deren Scheitel in der Verbindungslinie der Erregungszentra liegen. Daneben treten aber zugleich fortschreitende Wellen auf elliptischen und hyperbolischen Interferenzlinien auf, deren Bewegung wir verfolgen wollen.

Wir setzen voraus, daß jene Transversalwellensysteme eine gleiche und konstante Wellenbreite λ, gleiche und konstante Amplituden a und eine gleiche konstante Geschwindigkeit c besitzen; ferner daß die Vibrationen in den Zentren I und II gleichzeitig und gleichsinnig erfolgen, die Zentra um eine gerade Anzahl von Wellenbreiten voneinander entfernt sind.

Bezeichnen l_1 und l_2 die rad. vect. irgend eines Moleküls P der erregten Niveaufläche, so sind die partiellen Deviationen zur Zeit t von der Ruhelage angerechnet

$$y_1 = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{l_1}{\lambda}\right), \qquad y_2 = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{l_2}{\lambda}\right),$$

also die gesamte Deviation

$$Y = y_1 + y_2 = 2a \cos \pi \frac{l_1 - l_2}{\lambda} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{l_1 + l_2}{2\lambda}\right).$$

Die resultierende Amplitude ist also

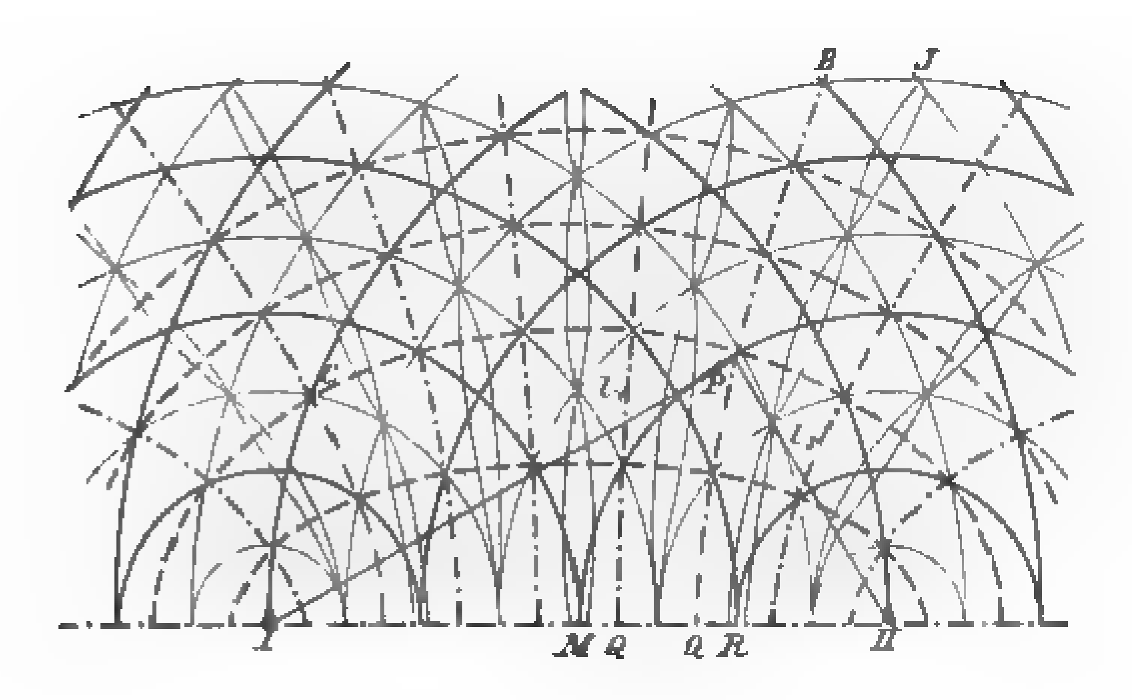
$$A = 2\,a \cos \pi \frac{l_1 - l_2}{\lambda}.$$

Die Resultante verschwindet für

$$l_1 - l_2 = \frac{2\,n + 1}{2}\,\lambda, \text{ (feste Hyperbeln } B),$$

außerdem für

$$l_1 + l_2 = \pm\left(m\,\lambda - 2\,\lambda\,\frac{t}{T}\right), \text{ (fortschreitende Ellipsen } C).$$



Zwischen den ersteren liegen andere feste Hyperbeln J von der Gleichung

$$l_1 - l_2 = n\,\lambda,$$

also

$$\cos \pi \frac{l_1 - l_2}{\lambda} = \pm 1, \quad A = \pm 2\,a.$$

Daraus resultiert

$$Y = \pm 2\,a \sin 2\,\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{l_1 + l_2}{2\,\lambda}\right).$$

Auf diesen Hyperbeln schreiten demnach peripherisch Wellen fort und zwar mit abnehmenden Wellenbreiten und Geschwindigkeiten. Die variable Geschwindigkeit sei v; ist dann c die Geschwindigkeit der Elementarwellen, ω der Winkel, welcher die Tangente eines Punktes P des hyperbolischen Wellenstrahles J mit seinen rad. vect. l_1 und l_2 bildet, τ die Länge der Tangente bis zur Zentrale I II, so findet man

$$v = c : \cos\omega, \quad \cos\omega = \frac{l_1 + l_2}{2 l_1 l_2}\tau, \quad \tau = \frac{\sqrt{l_1 l_2}}{l_1 + l_2}\sqrt{(l_1 + l_2)^2 - d^2};$$

folglich

$$v = c\frac{2 l_1 l_2}{(l_1 + l_2)\tau} = 2c\sqrt{\frac{l_1 l_2}{(l_1 + l_2)^2 - d^2}},$$

worin d die Distanz der Vibrationszentra bezeichnet.

Nun ist im Anfangspunkte der Bewegung des Wellenstrahles, also in der Zentralen, sowohl $\cos\omega = 0$, als auch $\tau = 0$ und $(l_1 + l_2)^2 - d^2 = 0$; folglich die Anfangsgeschwindigkeit $v = \infty$. Für unendlich entfernte Punkte P wird, wenn α den Asymptotenwinkel bezeichnet

$$l_1 = \tau - \frac{d}{2}\cos\alpha, \qquad l_2 = \tau + \frac{d}{2}\cos\alpha,$$

mithin

$$\operatorname{Lim} v = 2c\sqrt{\tau^2 - \frac{d^2}{4}\cos\alpha^2} : \sqrt{4\tau^2 - d^2}$$

und wegen $\tau = \infty$, $\operatorname{Lim} v = c$.

Ist nun L die Wellenbreite des hyperbolischen Wellenstrahles in P, so ist auch

$$\cos\omega = \lambda : L, \qquad v : L = c : \lambda = n.$$

Handelt es sich um monochromatische Lichtwellen, deren Schwingungsebenen auf der Niveaufläche senkrecht stehen, so wird ihre Farbe in den betreffenden Richtungen nicht verändert. Bei Schallwellen sind die Verhältnisse ähnlicher Art; nur unterscheiden sie sich von dem Verhalten der Transversalwellensysteme insofern, als bei den Schallwellen jene hyperbolischen Wellenstrahlen abwechselnd Longitudinal- und Transversalwellen sind. Die Tonhöhe wird in den ersteren nicht verändert; die letzteren überhaupt nicht gehört. Ein homologes Verhalten findet bei Interferenzen von monochromatischen Lichtwellen statt, bei denen die Elementarwellen senkrecht gegeneinander polarisiert sind. Es treten zirkulare und elliptische Schwingungen, transversal und longitudinal schwingende Wellenstrahlen auf. In diesem Falle wird ebenfalls die Farbe nicht geändert und zwar in den Transversalwellen; die Longitudinalwellen sind überhaupt nicht sichtbar.

Wir wollen der Allgemeinheit wegen auch noch den Fall betrachten, wo mit verschieden gestimmten Stimmgabeln Wellen von verschiedener Breite und Geschwindigkeit auf der Niveau-

fläche einer Flüssigkeit erregt werden. Für diese hydrodynamischen Wellen ist nach William Thomson

$$c^2 = \frac{2\pi}{\lambda} T, \qquad n^2 \lambda^3 = \text{const.}$$

Es tritt dabei, wie Lissajous zuerst beobachtete, eine sogenannte Wanderung der Interferenzlinien ein.[1]) Es treten dabei die D-Kurven auf, auf welchen sich die seitlichen Wellen fortbewegen. Ihre Gleichung ist

$$\frac{l_1}{\lambda_2} - \frac{l_2}{\lambda_1} = \frac{\lambda_2}{2 n_1 \lambda_1} \{ l(n_1 + n_2) - m(n_1 - n_2) \} = \frac{\lambda_2}{2 n_1 \lambda_1} u = \text{const.}$$

Auf diesen Kurven schreiten also die seitlichen Wellen fort und sie sind ebenso wie die Interferenzlinien B und C Cartesische Ovale. Dieselben laufen also von der Zentrale aus und kehren an einer anderen Stelle in dieselbe zurück. Um die Örter dieser beiden Punkte auf der Zentrale zu finden, führen wir rechtwinklige Koordinaten y und x ein. Es ist dann

$$l_1 = \sqrt{y^2 + x^2}, \qquad l_2 = \sqrt{y^2 + (d - x)^2},$$

$$\frac{\sqrt{y^2 + x^2}}{\lambda_2} - \frac{\sqrt{y^2 + (d - x)^2}}{\lambda_1} = \frac{\lambda_2}{2 n_1 \lambda_1} u.$$

Für $y = 0$ erhält man

$$\frac{x}{\lambda_2} - \frac{d - x}{\lambda_1} = \pm \frac{\lambda_2}{2 n_1 \lambda_1} u, \qquad x = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \left\{ \frac{d}{\lambda_1} \pm \frac{\lambda_2}{2 n_1 \lambda_1} u \right\}.$$

Um die Richtung der Bewegung der Wellenstrahlen D in diesen Punkten zu erhalten, differenzieren wir die vorige Gleichung. Es resultiert

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{x \lambda_1 \sqrt{y^2 + (d - x)^2} + (d - x) \lambda_2 \sqrt{y^2 + x^2}}{y [\lambda_1 \sqrt{y^2 + (d - x)^2} - \lambda_2 \sqrt{y^2 + x^2}]}.$$

Für $y = 0$ ergibt sich daraus

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{x (d - x)(\lambda_1 + \lambda_2)}{y [\lambda_1 d - (\lambda_1 + \lambda_2) x]} = \infty.$$

Der betreffende Wellenstrahl geht also senkrecht zur Zentrale aus und kehrt in derselben Weise zur Zentrale zurück.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Interferenzwellen auf den D-Kurven werden nun bestimmt durch folgende Relationen:

1) L. Matthiessen, Wied. Ann. **32.** p. 639. 1887.

$$\frac{\partial l}{\partial t} = c, \quad \frac{\partial l_1}{\partial t} = c_1;$$

$$v = \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial l}{\cos\alpha\,\partial t} = \frac{\partial l_1}{\cos\beta\,\partial t}.$$

Für den Ausgangspunkt wie für den Rückkehrpunkt auf der Zentrale sind nun α und $\beta = 90^\circ$, also wiederum $v = \infty$.

Ähnliche Verhältnisse treten auf, wenn ein Kreiswellensystem von einem Fokus eines Kegelschnittes auslaufend an der Kurve z. B. einer Parabel reflektiert wird. Die Elementarwellen werden an der Parabel als geradlinige der Directrix parallele Systeme reflektiert. Ist die Entfernung irgend eines Punktes P von der Directrix gleich l_1, vom Fokus gleich l_2, so ist die Bedingung der Interferenz

$$l_1 - l_2 = \frac{2n+1}{2}\lambda \text{ (feste Parabeln).}$$

Dazwischen in der Mitte liegen die parabolischen Wellenstrahlen

$$l_1 - l_2 = n\lambda.$$

Dann ist weiter

$$v = c : \cos\omega = c\frac{2l_1}{\tau}.$$

Für die axialen Ausgangspunkte der Interferenzwellen ist $\omega = 90^\circ$ und $\tau = 0$, also $v = \infty$. Für unendlich entfernte Punkte P ist $\tau = 2l_1$, also Lim $v = c$. Da auch $L = \lambda : \cos\omega$ ist, so ist für unsern Fall für jeden beliebigen Punkt P

$$v : L = c : \lambda = n.$$

Mithin wird in den Wellenstrahlen bei Licht- wie bei Schallstrahlen die Farbe und die Tonhöhe nicht verändert.

Rostock, 15. Juli 1903.

(Eingegangen 29. Juli 1903.)

21. Aus der Statistik der Prüfungsstelle für Normalstimmgabeln in Wien.

Von Anton Lampa in Wien.

Die mit dem I. physikalischen Institut der Wiener Universität verbundene Prüfungsstelle für Normalstimmgabeln hat bis jetzt rund 16000 Stimmgabeln verifiziert. In den ersten Jahren wurden die Schwingungszahlen der als richtig befundenen Gabeln (zulässige Fehlergrenze $\pm$ 0,5 g. Schw.) protokolliert. Das Protokoll umfaßt 8000 Stimmgabeln. 5449 Stück dieser Gabeln stammen von einem Erzeuger (Feinzeugschmied J. Desort in Wien), welcher die Abstimmung aller dieser Gabeln nach einer von der Prüfungsstelle abgestimmten Normalstimmgabel vorgenommen hat; diese Gabeln erscheinen hiernach als ein geeignetes Objekt für eine statistische Untersuchung betreffend das Verteilungsgesetz der Schwingungszahlen. Eine Aufzeichnung über die Schwingungszahl jener Gabel, nach welcher der Erzeuger die übrigen Gabeln gestimmt hat, ist nicht vorhanden, da deren Abstimmung noch vor der Aktivierung der Prüfungsstelle stattfand. Eine Nachprüfung heute, nach zwölf Jahren, wäre zwecklos; jedenfalls wird die Schwingungszahl dieser Gabel nahe an 435 gewesen sein.

Aus dem Protokoll wurde die nachstehende Tabelle I zusammengestellt; die Schwingungszahlen sind hierbei auf Hundertstel angegeben, wozu noch weiter unten eine Bemerkung gemacht werden soll.

Die größte Zahl von Gabeln, 268, entfällt zufällig auf die Schwingungszahl 435, das Mittel der Schwingungszahlen aller Gabeln liegt dieser Zahl ziemlich nahe, es beträgt nämlich 434,981. Nimmt man für die weitere Rechnung der Einfachheit halber das Mittel = 434,98 und berechnet die *mittlere*

Abweichung E (Wurzel aus dem Mittel der Quadrate aller Abweichungen), so findet man

$$E^2 = \frac{228{,}9926}{5449} = 0{,}042024\,, \qquad E = \pm\, 0{,}205\,,$$

während die durchschnittliche Abweichung (das Mittel aller Abweichungen ohne Rücksicht auf das Zeichen)

$$\varepsilon = \frac{894{,}51}{5449} = 0{,}16416 \text{ ist.}$$

Tabelle I.

Schwingungszahl	Zahl der Gabeln	Schwingungszahl	Zahl der Gabeln	Schwingungszahl	Zahl der Gabeln	Schwingungszahl	Zahl der Gabeln	Schwingungszahl	Zahl der Gabeln
434,50	6	434,71	8	434,91	14	435,11	9	435,31	10
51	1	72	50	92	98	12	65	32	35
52	7	73	52	93	111	13	72	33	33
53	10	74	33	94	68	14	54	34	19
54	4	75	123	95	202	15	132	35	36
55	31	76	44	96	120	16	67	36	18
56	10	77	58	97	133	17	60	37	18
57	15	78	79	98	120	18	86	38	41
58	32	79	4	99	10	19	10	39	12
59	5	80	188	435	268	20	137	40	49
60	60	81	22	435,01	9	21	27	41	11
61	8	82	93	02	53	22	53	42	23
62	38	83	90	03	51	23	57	43	12
63	28	84	47	04	49	24	47	44	10
64	15	85	192	05	173	25	70	45	10
65	59	86	67	06	58	26	46	46	6
66	17	87	132	07	81	27	52	47	2
67	40	88	95	08	127	28	41	48	2
68	41	89	6	09	7	29	9	49	0
69	4	90	176	10	142	30	54	50	0
70	70								

Nach einem Satze von Cornu[1] ist der Quotient $2\,E^2 / \varepsilon^2$ gleich der Zahl π, wenn die Abweichungen einer Reihe von

[1] Cornu, Annales de l'Observatoire de Paris 13. 1876. Vitesse de la lumière, p. 220. (Vgl. Violle, Lehrbuch der Physik. Deutsche Ausgabe 1. p. 25.)

Zahlen von ihrem arithmetischen Mittel dem Gesetz der zufälligen Fehler Genüge leisten. Man findet nun hier

$$\frac{2E^2}{s^2} = \frac{457{,}9852 \,.\, 5449}{894{,}51^2} = 3{,}11762\,,$$

welche Zahl sich von $\pi = 3{,}14159$ um 0,02397 unterscheidet. Die Verteilung der Schwingungszahlen entspricht also dem Gesetz der zufälligen Fehler.

Die Tabelle I zeigt nun eine ziemlich sprunghafte Anordnung der Anzahlen der Gabeln. Diese rührt jedoch davon her, daß jede Gabel, wenn es angeht, nur einmal beobachtet wird, nachdem es sich ja bei der Verifikation bloß um die Feststellung handelt, ob die Gabel innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegt. Die Abrundung auf Hundertstel bringt dann eine weitere Bevorzugung einzelner Schwingungszahlen mit sich, die in der Tabelle zum Ausdruck kommt. Ein wesentlich anderes Bild erhält man aber, wenn man die Intervalle größer wählt, etwa 0,1 Schwingung. Bezeichnet man die Abweichungen nach der Richtung der kleineren Schwingungszahlen als negativ, jene nach der Richtung der größeren als positiv, und bildet die Intervalle 0—10, 11—20, 21—30, 31—40, 41—50 Hundertstel von dem Mittel der Schwingungszahlen 434,98 aus, auf welches 120 Gabeln entfallen, so erhält man folgendes Bild der Verteilung:

Tabelle II.

Intervall	Zahl der Gabeln +	Zahl der Gabeln −	Im + und − Sinne zusammen
0—10	879	1023	1902
11—20	694	914	1608
21—30	540	483	1023
31—40	273	302	575
41—50	137	84	221
0—50	2523	2806	5329

Die Zahl der Abweichungen nach der negativen Seite ist größer, als die nach der positiven, was vielleicht auf einen Zufall bei der Herstellung zurückzuführen ist, der sich bei der betrachteten Zahl von Gabeln noch nicht gleichmäßig geltend macht. Nachdem der Erzeuger stets größere Sätze von Gabeln auf einmal herstellt und die einzelnen Gabeln jedes

Satzes möglichst gleich macht, würde eine gleichmäßige Verteilung der Abweichungen erst bei einer viel größeren Zahl von Gabeln zu erwarten sein, wo die Zahl der vor der Abstimmung höheren und vor der Abstimmung tieferen Gabeln ungefähr gleich sein würde. Immerhin zeigen die beiden Abweichungsreihen gleichen Gang. Für die Aufstellung des Verteilungsgesetzes wird man sich aber zweckmäßig nur auf die Absolutwerte der Abweichungen, also auf die letzte Kolumne der Tabelle II beschränken. Diese Zahlenreihe läßt sich nun annähernd durch die Gleichung

$$y = 1950 \,.\, e^{-0{,}001 x^2}$$

darstellen, wenn man die Anzahl der Abweichungen y dem Mittel der Intervalle in Hundertsteln, also $x = 5, 15, 25, 35, 45$ zuordnet.

Man erhält so die folgende

Tabelle III.

Intervall	Zahl der Gabeln	
	beobachtet	berechnet
0—10	1902	1908
11—20	1608	1557
21—30	1023	1042
31—40	575	573
41—50	221	257
0—50	5329	5337

Durch die Verteilung der Schwingungszahlen der Gabeln wird also das Gesetz der zufälligen Fehler bestätigt.

(Eingegangen 29. Juli 1903.)

22. Du rôle des corpuscules dans la formation du faisceau anodique des tubes à gaz raréfiés.

Par H. Pellat à Paris.

La différence très grande dans l'aspect du faisceau cathodique et du faisceau anodique des tubes de Geissler pourrait faire croire que, si le premier est dû au mouvement des corpuscules, ou ions négatifs, le second provient du mouvement des ions positifs. Tel n'est pourtant pas l'avis de J. J. Thomson, qui a été amené à penser que le faisceau anodique lui-même est dû au choc des corpuscules sur le gaz; la luminescence résulterait de ces chocs et de la dissociation en ions qui en serait la conséquence.[1]) Les expériences qui font l'objet de ce Mémoire me paraissent fournir une preuve décisive de la justesse de la manière de voir de J. J. Thomson.

Si l'on place un tube de Geissler, de forme cylindrique, perpendiculairement aux lignes de forces d'un champ magnétique assez peu intense pour que les phénomènes de magnétofriction ne se fassent pas encore sentir[2]), il se produit le phénomène bien connu de la déviation du faisceau anodique. Il m'a semblé que la forme que prend le faisceau dévié permettrait de décider facilement si la luminescence du gaz suit la trajectoire que la théorie assigne à la marche des corpuscules ou à celle des ions positifs, ou encore participe de l'une et de l'autre.

Ce Mémoire sera divisé en deux parties: dans la première, je chercherai la forme théorique de la trajectoire des ions positifs ou des ions négatifs soumis à la fois à un champ électrique et à un champ magnétique; dans la deuxième, je comparerai le résultat de la théorie avec ce que donne l'expérience pour la luminescence du faisceau dévié.

---

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. 5e série. 50. p. 282. 1900.
2) H. Pellat, Journ. de Phys. 4e série. 2. p. 241. 1903.

I.

Je commencerai par chercher la forme de la trajectoire d'un point électrisé placé seul dans un espace où règne à la fois un champ électrique et un champ magnétique, ces champs étant uniformes et leurs lignes de forces rectangulaires, le point pénétrant brusquement dans le champ avec une vitesse parallèle au champ électrique. Ce calcul a déjà été indiqué par J. J. Thomson [1]; mais je crois nécessaire de l'exposer ici, tel que je l'avais fait avant de connaître le travail du physicien anglais, pour l'intelligence de ce qui va suivre.

En assimilant un courant à une file de particules de même charge électrique e se suivant avec une vitesse commune v, les lois de l'Electromagnétisme conduisent aisément à voir qu'une de ces particules, en se déplaçant perpendiculairement aux lignes de forces d'un champ magnétique d'intensité H, est soumise à une force normale au plan déterminé par la direction de son déplacement et par celle du champ, dirigée à la gauche d'un observateur regardant dans le sens du champ et tel que le déplacement aille de ses pieds à sa tête, si la charge est positive, vers la droite de cet observateur, si la charge est négative, l'intensité de cette force étant donnée par $f = e v H$.

Soient OX et OY deux axes de coordonnées rectangulaires, le premier dans la direction et le sens du champ électrique, le second perpendiculaire à la fois aux lignes de forces des deux champs électrique et magnétique. Désignons par x et par y les coordonnées au temps t d'un point électrisé de masse M et de charge électrique e animé d'une vitesse dans le plan XOY. D'après ce qui vient d'être exposé, ce point est soumis de la part du champ magnétique, supposé dans le sens d'avant en arrière, à une force dont les composantes suivant OX et OY sont respectivement

$$- e H \frac{dy}{dt} \quad \text{et} \quad e H \frac{dx}{dt};$$

en y joignant la force $e\varphi$ due au champ électrique d'intensité φ, dirigée parallèlement à OX, on obtient pour les équations du mouvement les deux relations:

---

1) J. J. Thomson, Phil. Magaz. 5ᵉ série. 48. p. 547. 1899.

$$(1) \qquad M\frac{d^2x}{dt^2} = e\varphi - eH\frac{dy}{dt}, \qquad M\frac{d^2y}{dt^2} = eH\frac{dx}{dt}$$

ou, en posant pour abréger l'écriture:

$$(2) \qquad a = \frac{e}{M},$$

$$(3) \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = a\varphi - aH\frac{dy}{dt}, \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = aH\frac{dx}{dt}$$

e et a étant positifs si le point est électrisé positivement, négatifs dans le cas contraire. De ces deux relations on déduit:

$$(4) \qquad \frac{d^3x}{dt^3} + a^2H^2\frac{dx}{dt} = 0,$$

Cette équation a pour intégrale générale:

$$(5) \qquad x = A\sin(aHt + \alpha) + B,$$

où A, B et α sont trois constantes d'intégration. On tire de (5) et de la première des relations (3):

$$(6) \qquad \frac{dy}{dt} = \frac{\varphi}{H} + AaH\sin(aHt + \alpha)$$

qui donne par intégration:

$$(7) \qquad y = \frac{\varphi}{H}t - A\cos(aHt + \alpha) + C$$

où C est une nouvelle constante d'intégration. Les relations (5) et (7) sont en termes finis les équations du mouvement du point électrisé.

Si nous posons:

$$(8) \qquad \frac{3\pi}{2} + \omega = aHt + \alpha$$

et si nous déplaçons parallèlement à eux-mêmes les axes de coordonnées OX et OY de façon à donner des valeurs convenables aux termes constants dans les deux relations, celles-ci deviennent:

$$(9) \qquad x = A(1 - \cos\omega) \qquad y = \frac{\varphi}{aH^2}\omega - A\sin\omega.$$

On reconnaît là les équations d'une cycloïde déformée engendrée par un point du plan d'un cercle de rayon φ / aH^2 roulant sur une parallèle à OY. En nous donnant la vitesse V du point électrisé, quand celle-ci est parallèle au champ

électrique, nous pouvons exprimer A. En effet, on tire alors de (9) en tenant compte de (8):

$$(10) \qquad V = A a H \sin \omega_0 \qquad O = \frac{\varphi}{H} - A a H \cos \omega_0$$

d'où:

$$(11) \qquad A^2 a^2 H^2 = V^2 + \frac{\varphi^2}{H^2} \quad \text{ou} \quad A = \frac{\sqrt{\varphi^2 + V^2 H^2}}{a H^2}.$$

Pour l'étude que j'ai en vue, le point électrisé étant un ion positif ou négatif se déplaçant dans un tube où la pression reste supérieure à un dixième de millimètre de mercure, la vitesse V est, d'après les travaux de M. Langevin[1]), de l'ordre de $10^{-5}\ \varphi$. Même avec des champs magnétiques de 400 unités C. G. S., qui sont les plus intenses que j'ai employés, le produit VH est ainsi de l'ordre de 0,004 φ, et son carré $V^2 H^2$ tout-à-fait négligeable devant φ^2. Il en résulte que

$$A = \frac{\varphi}{a H^2} = \frac{M \varphi}{e H^2},$$

et que, dans le cas qui nous occupe, les équations de la trajectoire se réduisent à:

$$(12) \qquad x = \frac{M \varphi}{e H^2} (1 - \cos \omega) \qquad y = \frac{M \varphi}{e H^2} (\omega - \sin \omega),$$

c'est-à-dire que celle-ci est une cycloïde ordinaire.

Si nous supposons maintenant qu'un tube cylindrique, de forme allongée, soit disposée de façon que son milieu seul se trouve dans un champ magnétique uniforme, que brusquement à droite et à gauche de cette portion du tube le champ magnétique soit nul, enfin qu'un champ électrique uniforme parallèl à l'axe du tube règne partout à l'intérieur de celui-ci, nous pouvons dessiner facilement la trajectoire que suivra un ion supposé seul dans le tube. Suivant que nous considérerons un ion positif ou un ion négatif, la trajectoire sera extrèmement différente, parce que la masse M de l'ion négatif est au plus la 1/2000 partie de la masse d'un ion positif, tout en ayant la même charge électrique en valeur absolue; ceci fait que le rayon du cercle générateur de la cycloïde ($M\varphi / e H^2$) sera dans

---

[1]) M. Langevin, Ann. de Chim. et de Phys. 7e serie. 28, p. 433. 1903.

le cas des ions positifs au moins 2000 fois plus grand que dans celui des corpuscules.

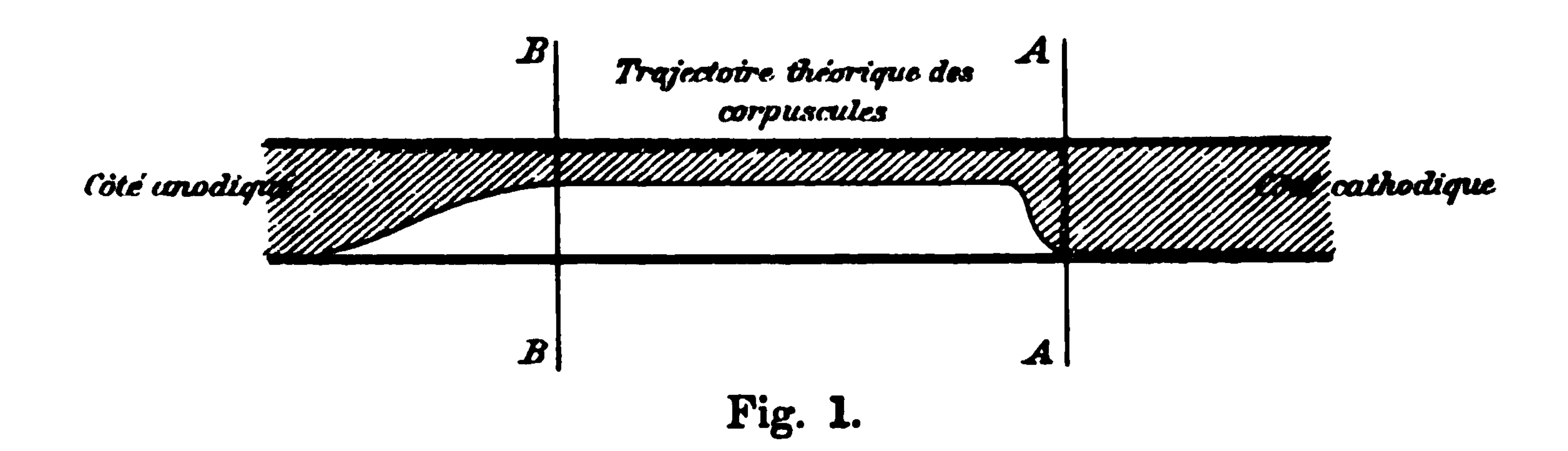


Fig. 1.

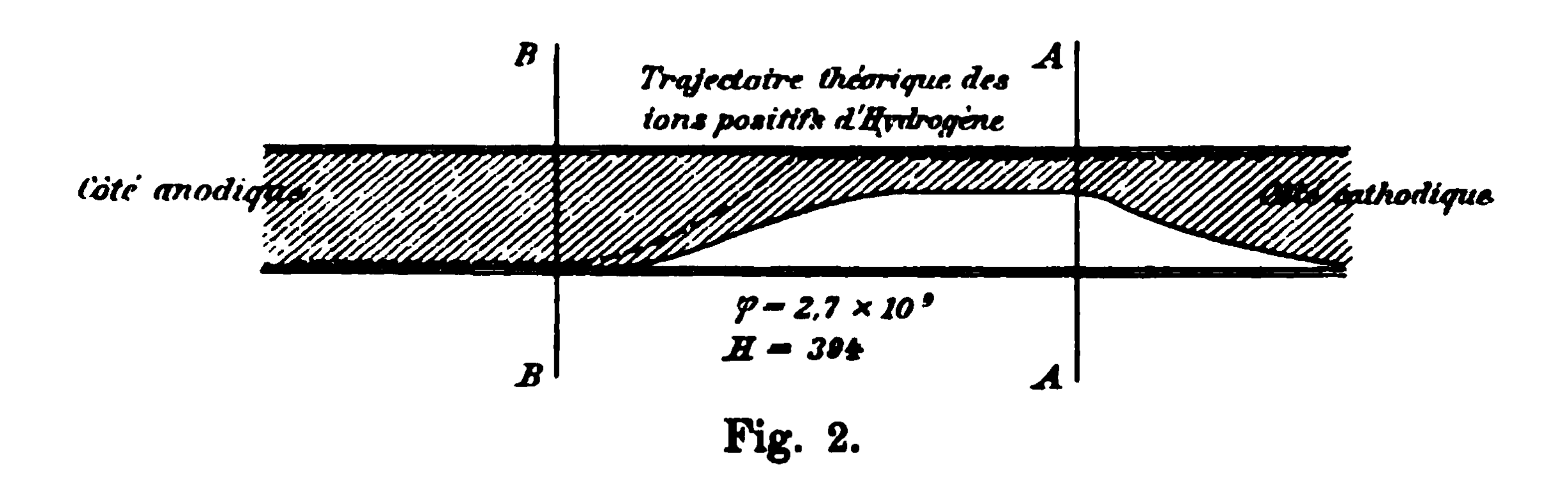


Fig. 2.

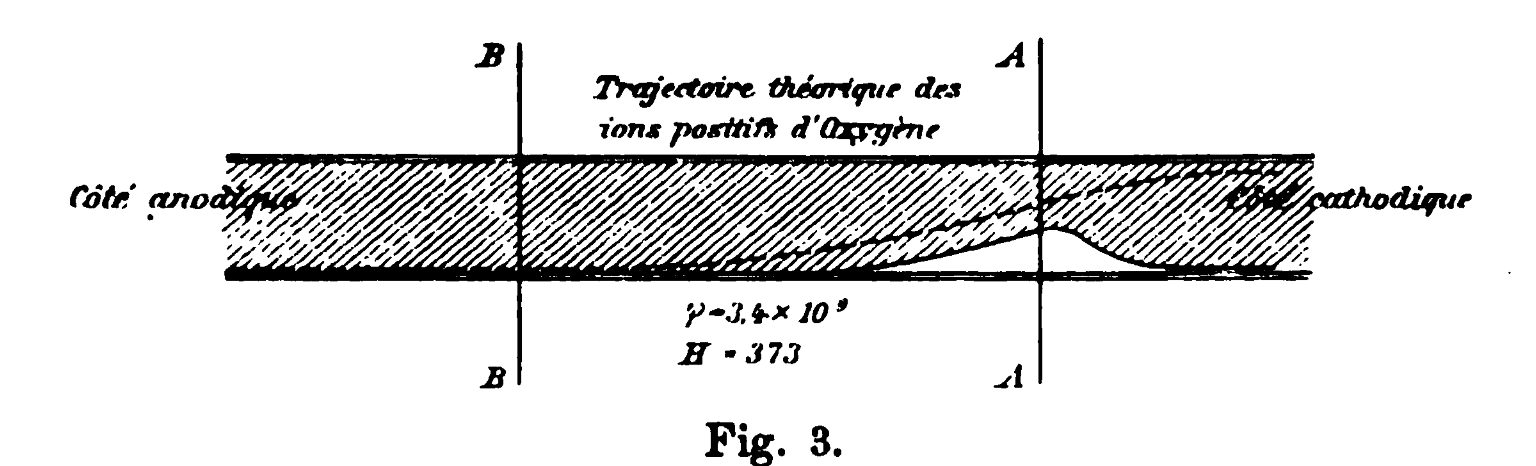


Fig. 3.

Le champ magnétique n'existe qu'entre AA et BB, où il est uniforme. La ligne en pointillé représente la trajectoire d'un point électrisé qui pénétrerait seul dans le champ magnétique en rasant la paroi inférieure du tube. La partie couverte de hachures et limitée par un trait plein représente la marche de l'ensemble des ions de même nature, qui remplissent tout le tube avant d'entrer dans le champ magnétique.

Prenons, par exemple, les données d'une de mes expériences sur un tube à hydrogène: champ électrique $\varphi = 2{,}7 \times 10^9$ unités électromagnétiques C.G.S., champ magnétique $H = 394$ unités C.G.S. Le quotient $a = e/M$ pour un corpuscule étant, d'après les expériences de J. J. Thomson, égal

à $9{,}64 \times 10^6$, on obtient pour le rayon du cercle générateur de la cycloïde $M\varphi/eH^2 = 0{,}0018$ cm, c'est-à-dire 2 centièmes de millimètre environ. La trajectoire se confond donc sensiblement avec la droite sur laquelle roule le cercle, qui est une perpendiculaire à l'axe du tube.

Au contraire, supposons un ion positif d'hydrogène. Même s'il n'entraîne avec lui que sa propre masse, celle-ci étant 2000 fois celle du corpuscule, le rayon du cercle générateur de la cycloïde est 2000 fois le précédent, c'est-à-dire 3,61 cm. Comme l'ion pénètre dans le champ magnétique avec une vitesse dans la direction de l'axe de tube, c'est une toute petite partie de la boucle d'une cycloïde que l'ion décrira dans la portion du tube soumis au champ magnétique: c'est par une courbe allongée qu'il gagnera la paroi du tube, sur laquelle il glissera ensuite dans le sens du champ électrique. *A fortiori* en sera-t-il ainsi, si nous considérons l'ion positif d'oxygène, 16 fois plus massif que celui d'hydrogène, auquel correspond un rayon 16 fois plus grand (58 cm) du cercle générateur de la cycloïde, ou si nous admettons, avec M. Rutherford et M. Langevin, que l'ion peut avoir sa masse augmentée par l'entraînement d'un certain nombre de molécules non dissociées. Les figures 1, 2 et 3 représentent, par un trait en pointillé, la trajectoire d'un ion, seul dans le tube, qui raserait la partie inférieure de celui-ci avant de pénétrer dans le champ magnétique.

C'est sur cette différence du tout au tout dans la forme de la trajectoire qu'est fondée la méthode que j'ai employée pour décider si ce sont les ions positifs ou négatifs qui produisent la luminescence du faisceau anodique.

Mais dans un tube de Geissler, il n'y a pas qu'un seul ion qui se déplace, et nous devons nous occuper de la modification qu'apportera dans l'ensemble des trajectoires les actions mutuelles des ions. Ces actions produisent, en l'absence du champ magnétique, un éparpillement: les ions tendent à remplir toute la section du tube et la remplissent effectivement, si ce n'est tout près de l'anode. Ces actions mutuelles dans la partie soumise au champ magnétique auront pour effet d'empêcher que le faisceau anodique ne se réduise à une ligne dénuée d'épaisseur le long de la paroi du tube: au lieu d'atteindre

tous le verre, les ions se trouveront canalisés à l'intérieur d'un cylindre parallèle au tube et le touchant. En tenant compte de l'effet très évident de l'action mutuelle des ions, on voit que la partie occupée par l'ensemble de ceux qui sont de même nature dans le champ magnétique uniforme, limité brusquement à droite et à gauche par les plans AA et BB (fig. 1, 2 et 3), présentera les aspects indiqués par la partie ombrée sur les trois figures, suivant qu'on a affaire soit à des corpuscules, soit à des ions positifs d'hydrogène ou d'oxygène.[1])

II.

J'ai réalisé un champ magnétique sensiblement uniforme sur un tronçon AB de mes longs tubes de Geissler, avec champ sensiblement nul en dehors du tronçon AB, en plaçant le tube perpendiculairement à l'axe d'une longue bobine de 7 centimètres de diamètre coupée en son milieu pour laisser passer le tube (de 1,7 cm de diamètre). L'épaisseur des deux couches de fil qui la recouvraient était 4 mm. Le nombre de tours de file par centimètre était 10,8 pour l'ensemble des deux couches; l'intensité du champ magnétique était calculée par la relation $H = 4\pi \,.\, 10{,}8 \,.\, i$, d'après la mesure de l'intensité i du courant.

De cette façon, si l'on ne réalisait pas rigoureusement une entrée brusque d'une portion du tube dans un champ uniforme, on la réalisait à peu près: dans l'espace de moins d'un centimètre le faisceau anodique passait d'un champ magnétique sensiblement nul à un champ sensiblement uniforme ayant des valeurs pouvant atteindre 400 unités.[2])

L'effet d'une transition qui n'est pas brusque, entre la partie soumise au champ magnétique et celle qui y est soustraite, est évidemment d'allonger un peu la trajectoire des

---

1) Remarquons que, pour les pressions des tubes mis en expérience, le libre parcours moyen des corpuscules entre deux chocs successifs est d'environ 4 mm. Comme chaque boucle de cycloïde occupe une longueur $0{,}018 \times 2\pi = 0{,}11$ mm, il y a en moyenne une quarantaine de boucles décrites entre deux chocs successifs des corpuscules dans une direction perpendiculaire à l'axe du tube.

2) Pour de pareils champs, il fallait employer des courants de 30 ampères; mais, comme l'expérience ne durait que quelques secondes, les fils ne chauffaient pas trop fort.

ions suivant l'axe du tube. Nous devrons en tenir compte dans la comparaison des résultats de la théorie avec l'expérience.

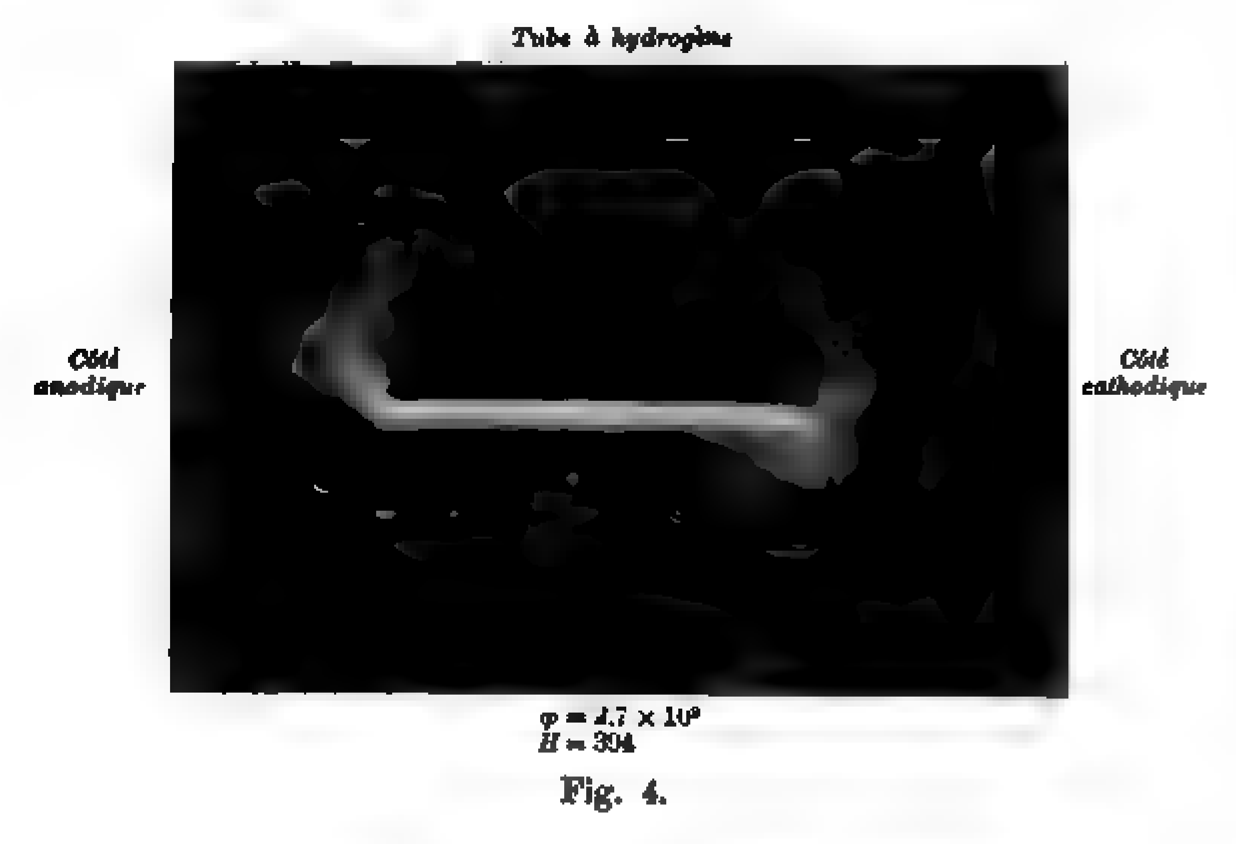


Fig. 4.

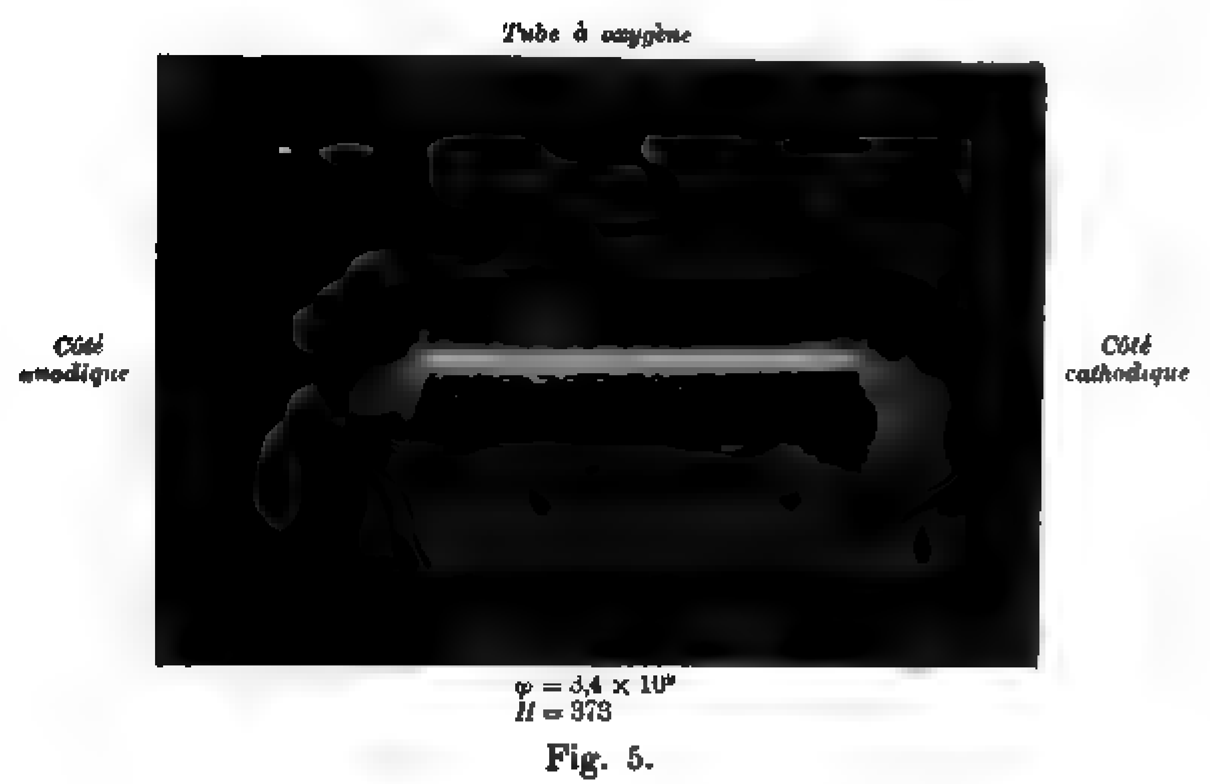


Fig. 5.

L'auréole en forme de demi-cercle provient de la réflexion de la lumière sur les parois internes de la bobine.

Il était difficile d'évaluer exactement l'intensité maximum du champ électrique, celui qui existe au moment de l'illumination,

d'autant plus que, dans les régions à stratifications nettes, ce champ n'est probablement pas uniforme. Mais, d'une part, les stratifications étaient peu nettes vers le milieu des tubes, d'autre part, une erreur même du simple au double n'aurait que peu d'influence pour le but de mes expériences. Aussi me suis-je borné à mesurer, au moyen d'un micromètre à étincelles, la longueur de l'étincelle équivalente dans l'air à la décharge dans le tube. De cette distance explosive, je déduisais la différence de potentiel des électrodes au moment de la décharge; comme le tube avait une forme cylindrique très allongée, on pouvait admettre, sans grande erreur, que la chute de potentiel y était linéaire, et qu'on obtenait l'intensité du champ en divisant la différence de potentiel des électrodes par leur distance (86 cm).[1])

C'est d'après ces données qu'ont été construites les courbes (fig. 1, 2 et 3) pour la trajectoire des ions négatifs ou positifs. En comparant à ces courbes théoriques les photographies (fig. 4 et 5) du faisceau anodique placé dans les conditions de champs indiquées, aucun doute ne peut subsister: la forme du faisceau est exactement celle que la théorie assigne à la marche des corpuscules (fig. 1)[2]), et n'a aucun rapport avec celle que la théorie indique pour la marche des ions positifs (fig. 2 et 3). On remarquera, en particulier, que la courbe d'entrée dans le champ magnétique se trouve sur les photographies du côté de la cathode et non du côté de l'anode, comme cela devrait avoir lieu si la luminescence suivait la trajectoire des ions positifs.

L'axe de l'appareil photographique coïncidait avec l'axe

[1]) Pour le degré de raréfaction des tubes employés la chute de potentiel à la cathode était de 200 à 300 volts. Cette quantité est négligeable, au degré de précision désiré, devant les 2300 volts, ou plus, observés entre les électrodes.

[2]) La partie nébuleuse que la photographie du tube à hydrogène présente à l'entrée du champ magnétique du côté d'où viennent les corpuscules me paraît tenir à un commencement de magnétofriction. Cette nébulosité n'existe pas sur les photographies du même tube faites pour des champs magnétiques plus faibles. On n'en voit pas trace non plus sur la photographie du tube à oxygène. Ce gaz, comme je l'ai montré, ne subit l'effet de la magnétofriction que pour des champs magnétiques beaucoup plus intenses que l'hydrogène.

de la bobine produisant le champ; aussi les parois de celle-ci ont-elles empêché de se dessiner sur la plaque ce qui se passait en dehors de la bobine. Du côté de la cathode, le tube avait le même aspect jusqu'à l'entrée à l'intérieur de la bobine que si celle-ci n'existait pas. Ceci montre bien qu'en dehors de la bobine le champ était pratiquement nul. Mais le faisceau, resserré contre la paroi du tube à l'intérieur de la bobine, à l'extérieur du côté anodique s'élargissait; par une courbe limitant un de ses bords il gagnait la paroi opposée, et dès lors remplissait toute la section du tube. Ce phénomène était facile à prévoir, et il est indiqué sur les figures théoriques 1, 2 et 3.

En résumé, l'illumination du gaz désignée sous le nom de faisceau anodique suit la trajectoire des corpuscules et non la trajectoire des ions positifs. Il est donc légitime de conclure de là que ce sont les corpuscules qui par leur choc contre les molécules du gaz donnent lieu à la luminescence du faisceau anodique, comme à celle du faisceau cathodique. L'aspect dissemblable des deux faisceaux pourrait s'expliquer par une différence dans l'intensité des chocs due à une différence de vitesse.

(Eingegangen 31. Juli 1903.)

23. Über eine Röntgenröhre mit veränderlichem Härtegrad und über einen neuen Härtemesser.

Von A. Wehnelt in Erlangen.

Den Härtegrad einer Röntgenröhre beurteilt man im allgemeinen nach dem Entladungspotential derselben, ausgedrückt durch die Schlagweite einer der Röhre parallel geschalteten Funkenstrecke. Mit zunehmender Härte, also mit zunehmendem Entladungspotential, wächst die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und damit die Durchdringungskraft der Röntgenstrahlen.

Die Herstellung verschiedener Härtegrade wird bei der Fabrikation der Röhren durch passende Wahl des Vakuums erreicht. Während des Betriebes zeigen jedoch die Röntgenröhren durch Absorption des Gases eine starke Selbstevakuierung und werden dadurch härter.

Um die Röhren wieder auf ihren ursprünglichen Härtegrad zu bringen, sind eine Reihe von Vorrichtungen ersonnen worden, die mehr oder minder ihren Zweck erfüllen.

Sie beruhen teils auf Änderung des Druckes [1]) im Rohr, teils auf einer elektrostatischen Beeinflussung [2]) des Kathodenstrahlenbündels von außen und teils auf an passender Stelle eingeschalteten Funkenstrecken. [3])

In einer Arbeit über den dunklen Kathodenraum [4]) habe ich die sehr eigenartige Erscheinung eingehend verfolgt, daß in einem zylindrischen Entladungsrohr mit scheibenförmiger

---

1) B. Walter, Elektrotechn. Zeitschr. **18.** p. 10. 1897; Ed. Guillaume, La Nature **26.** 2. Sem. p. 161—162. 1898; Siemens & Halske, Mechaniker **5.** p. 37. 1897.

2) Wm. W. Graves, The Americ. X-ray Journ. **4.** p. 241. 1898; A. Berliner, Elektrotechn. Zeitschr. **18.** p. 81—82. 1897.

3) Wm. W. Graves. l. c.; F. Dessauer, Med. Centralzeit. **71.** p. 527—528. 1902.

4) A. Wehnelt, Wied. Ann. **65.** p. 511—542. 1898.

Kathode mit abnehmendem Drucke das an der Kathode auftretende Strahlenbündel immer mehr nach der Mitte zusammengedrängt wird. Der immer geringer werdende Querschnitt des Bündels bedingt ein ständiges Wachsen des Kathodenfalles. Bei völliger Zusammendrängung des Bündels werden die Entladungen disruptiv und die Kathodenstrahlen sind stark èntwickelt.

In einer späteren Arbeit [1]) habe ich gezeigt, daß das Zusammendrängen des Kathodenstrahlenbündels durch starke Potentialdifferenzen verursacht wird, die zwischen den Rohrwandungen und der Mitte des Rohres vorhanden sind. Der Sinn des Gefälles ist der, daß die auf die Kathode zueilenden

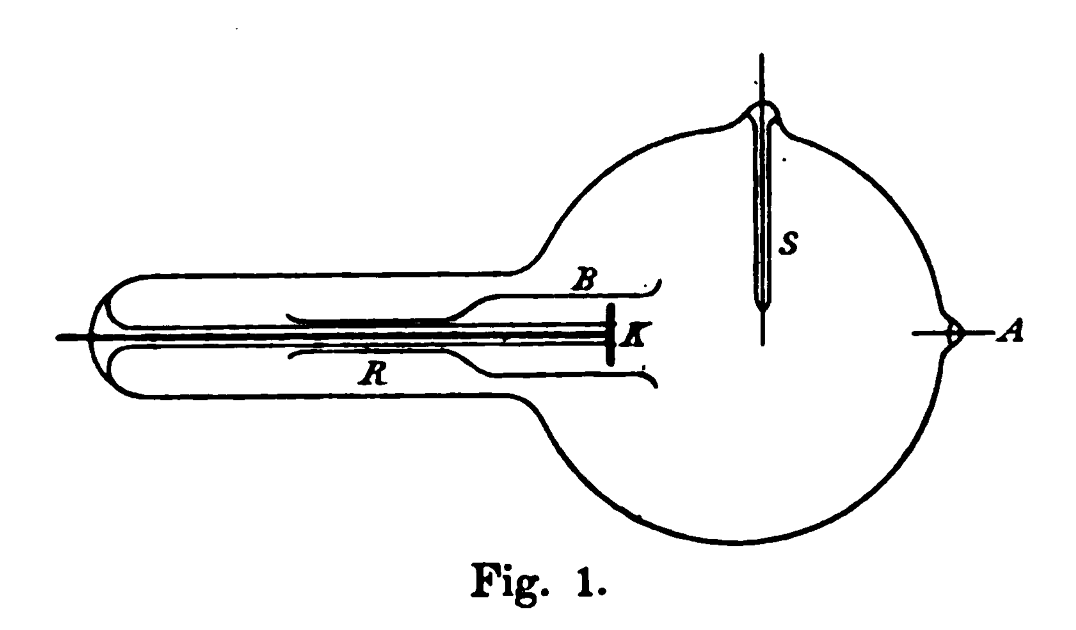


Fig. 1.

positiven Teilchen (Kanalstrahlen) nach der Mitte zusammengedrängt werden müssen. Da negative Teilchen überwiegend nur dort ausgesandt werden, wo positive Teilchen auf die Kathode auftreffen, so nimmt gleichzeitig mit dem Kanalstrahlenbündel auch das Kathodenstrahlenbündel an Querschnitt ab.

Da die Potentialdifferenz von der Rohrwand zur Mitte fast nur vom Drucke abhängt, so folgt daraus, daß bei engen Röhren viel früher eine Abschnürung des Kathodenbündels eintreten muß, als bei weiten Röhren. Demgemäß steigt auch mit abnehmendem Druck das Entladungspotential in engen Röhren weit schneller, als in weiten Röhren.

Diese Ergebnisse veranlaßten mich zu untersuchen, ob durch Änderungen des Rohrdurchmessers um die Kathode bei

---

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10.** p. 542—580. 1903 und Physik. Zeitschr. **2.** p. 518—527. 1901.

konstantem Druck eine starke Variation des Entladungspotentiales, d. h. eine starke Geschwindigkeitsänderung der Kathodenstrahlen und damit zusammenhängend eine Variation der Durchdringungskraft der Röntgenstrahlen zu erzielen sei.

Zu diesem Zwecke benutzte ich ein kugelförmiges Entlandungsrohr (Fig. 1) von 12 cm Durchmesser. Dasselbe enthielt eine Anode *A* und eine Kathode *K* von 2 cm Durchmesser, deren Zuleitungsdraht durch ein Glasrohr isoliert war. Über dieses Rohr war leicht verschiebbar ein zweites etwas weiteres Rohr *R* angebracht mit einem erweiterten Ansatzrohr *B*, dessen innerer Durchmesser 2,2 cm war. Durch Neigen des Entladungsrohres konnte man bewirken, daß das Ansatzrohr *B* mehr oder weniger über die Kathode geschoben werden konnte.

Es wurden bei verschiedenen Drucken mit Hilfe der Sonde *S* die Kathodenpotentiale gemessen, wenn das Rohr *B* mehr oder weniger über die Kathode geschoben war. Als Stromquelle diente eine 20plattige Influenzmaschine; die Potentiale wurden mit Braunschen Elektrometern, die Drucke mit dem Mc Leod-Manometer gemessen.

Folgende Tabelle enthält die Resultate:

Tabelle I.

Druck in mm Hg	Kathodenfall in Volt, wenn die Länge des über die Kathode geschobenen Ansatzrohres *B* war						
	−1 cm[1])	0 cm[1])	+1 cm	+2 cm	+3 cm	+4 cm	+5 cm
0,096	750	920	1210	1300	1290	1300	1210
0,064	800	1100	1900	2200	2300	2400	2300
0,04	1100	1300	2700	3500	4000	4000	4100
0,025	1300	1900	3400	4800	5600	6000	6200
0,019	1500	2000	4100	6400	7500	7700	8000

Zur Veranschaulichung der in der Tabelle enthaltenen Werte diene die Kurve Fig. 2. Als Abszissen sind die Längen,

1) Der negative Wert − 1 cm bedeutet, daß das Ende des Rohres *B* sich noch 1 cm hinter der Kathode befand, dieselbe also vorn und hinten völlig frei war. Der Wert Null soll bedeuten, daß das Ende des Rohres *B* gerade in der Kathodenebene liegt, letztere also hinten gegen Entladungen geschützt ist.

um welche das Rohr *B* über die Kathode hinausragt, als Ordinaten der jeweils dazu gehörige Kathodenfall aufgetragen.

Die Kurven zeigen folgendes:

1. Bei freier Kathode steigt mit abnehmendem Druck der Kathodenfall nur sehr langsam an. Während sich z. B. der Druck von 0,096 mm bis 0,019 mm ändert, also circa auf $^1/_5$ sinkt, steigt der Kathodenfall nur von 750 Volt auf 1500 Volt, also um das Doppelte.

2. Je tiefer sich die Kathode im Rohr *B* befindet, um so stärker wächst der Kathodenfall mit abnehmendem Druck. Befindet sich z. B. die Kathode 5 cm tief im Rohr *B*, so steigt der Kathodenfall von 1210 Volt bis 8000 Volt, also um das 6,6 fache, während der Druck auf $^1/_5$ sinkt.

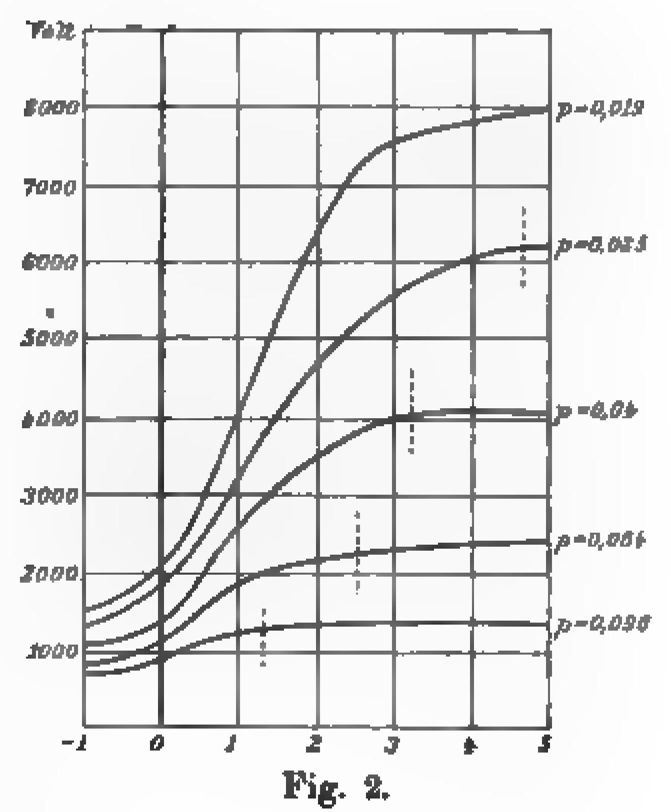


Fig. 2.

3. Betrachtet man den Verlauf der Kurven, so sieht man, daß der Kathodenfall bereits steigt, wenn das Rohr *B* sich der Rückseite der Kathode nähert. Es hat dies seinen Grund darin, daß die Rückseite der Kathode nun nicht mehr an der Entladung teilnehmen kann, letztere sich also auf der Vorderseite der Kathode, also auf einen kleineren Querschnitt zusammendrängen muß.

Die Kurven steigen am steilsten an, wenn das Rohr *B* nur wenig über die Kathode hervorragt, und nähern sich asymptotisch einem Maximum, welches sie erreicht haben, wenn der ganze dunkle Kathodenraum sich im Rohr *B* befindet. Diejenigen Stellungen des Rohres *B*, bei der dies gerade der Fall ist, sind in den Kurven durch kurze gestrichelte, vertikale Linien angedeutet. Ein noch weiteres Verrücken des Rohres *B* über die Kathode hat dann keinen Einfluß mehr.

Dieses Resultat steht in vollem Einklang mit früheren Untersuchungen von mir über die Gestalt der Niveauflächen

an ebenen Kathoden.[1]) Ich fand, daß die Niveauflächen keineswegs zur Kathode parallele Ebenen, sondern eigentümlich ausgebauchte Flächen bildeten, d. h. daß Potentialdifferenzen in jedem Querschnitt eines Rohres zwischen Rohrwandung und der Achse des Rohres bestehen. Die stärksten Potentialdifferenzen finden sich in unmittelbarer Nähe der Kathode, es muß also an diesen Stellen die Rohrwand das stärkste Zusammendrängen der Strahlenbündel an der Kathode bewirken. Gegen Ende des dunklen Kathodenraumes, also nahe dem Glimmlicht, sind die Niveauflächen nahezu zur Kathode parallele Flächen, d. h. es sind hier nur noch geringe Potentialdifferenzen zwischen Rohrwand und Rohrachse vorhanden, daher ist hier

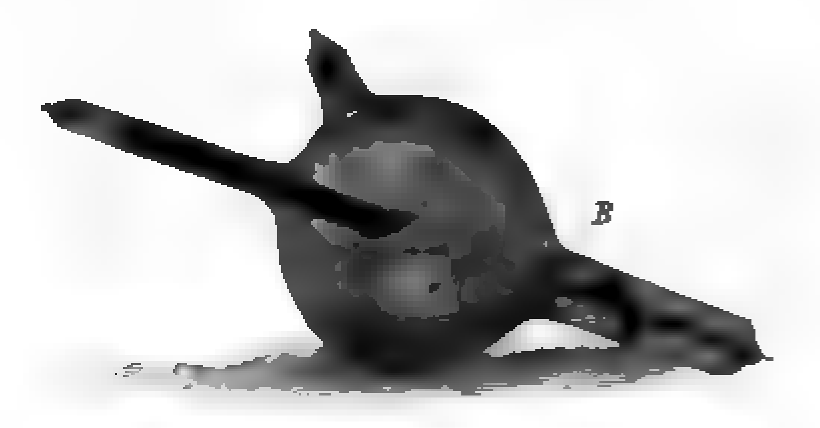


Fig. 3.

der Einfluß der Glaswandungen auf den Kathodenfall nur noch gering.

Befindet sich schließlich der ganze dunkle Kathodenraum im Rohre *B*, so hat eine weitere Verschiebung desselben keinerlei Einfluß mehr auf den Kathodenfall.

Auf Grund dieser Versuche hat Hr. W. Berger, Ingenieur der Firma Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank für seine Bemühungen ausspreche, ein Röntgenrohr konstruiert, bei welchem sich über die Kathode, genau wie bei dem Versuchrohr (Fig. 1, p. 161), ein Rohr *B* durch Neigen des Rohres und sanftes Klopfen an den Kathodenhals vor- und rückwärts verschieben läßt (Fig. 3).

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10**. p. 542—580. 1901 und Physik. Zeitschr. **2**. p. 518—527. 1901.

Diese Regulierung ermöglicht es, mit demselben Rohre sehr weiche und sehr harte Röntgenstrahlen zu erzeugen. Ist das Rohr *B* zurückgezogen, d. h. die Kathode frei, so zeigt die Röntgenröhre blaues Licht und ist nun ganz besonders geeignet zur kontrastreichen Aufnahme dünner Objekte (Hände, Arme). In dem Maße, wie das Rohr *B* über die Kathode herübergeschoben wird, werden die Strahlen durchdringender, so daß mit demselben Rohre auch Beckendurchleuchtungen ausgeführt werden können.

Zur Veranschaulichung der Regulierfähigkeit der neuen Röhren habe ich einige Härtemessungen nach den oben angegebenen Prinzipien angestellt.

Als Stromquelle diente ein Induktorium für 30 cm Funkenlänge, als Unterbrecher ein Turbinenunterbrecher der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft Berlin. Die Unterbrechungszahl betrug immer 50 pro Sekunde.

Bei der gleichen primären Stromstärke im Induktorium wurden die Funkenlängen gemessen, wenn sich die Kathode frei im Rohre befand und wenn sie vom Rohre *B* bedeckt war. Die ersten vier Versuchsreihen nachstehender Tabelle beziehen sich auf dasselbe Rohr bei verschieden starken Primärströmen. Die letzten drei Messungen beziehen sich auf drei weitere Röhren. Neben den Funkenlängen sind in der Tabelle die denselben entsprechenden Potentialdifferenzen [1]) angegeben.

Tabelle II.

Primäre Stromstärke im Induktorium	Funkenlänge in cm, wenn die Kathode		Funkenpotentiale in Volt, wenn die Kathode	
	frei	bedeckt	frei	bedeckt
1. 1 Amp.	2,6	3,2	19 000	22 500
2. 2,2 „	7,2	8,7	38 000	42 000
3. 3,2 „	10,0	15	45 400	57 500
4. 4,7 „	11,8	18,2	49 000	66 000
5. 1,5 „	8,4	8,6	24 000	41 500
6. 2,0 „	4,3	11,5	29 000	48 000
7. 3,0 „	3,0	24,0	22 000	?

1) Die den Funkenstrecken entsprechenden Potentialdifferenzen habe ich den Tabellen des Hrn. A. Overbeck, Wied. Ann. 64. p. 208. 1898 entnommen.

Aus dieser Tabelle folgt, daß die Funkenlängen und damit die Durchdringungskraft der Röntgenstrahlen bei vorgeschobenem Rohr *B* wesentlich größer sind, als bei freier Kathode und zwar ändert sich die Funkenlänge beim ersten Rohr je nach der Belastung um das 1,2- bis 1,6 fache, bei den andern Röhren sogar um das 2,5- bis 8 fache.

Zur Beurteilung der Härte von Röntgenröhren benutzt man neuerdings das Radiochromometer von L. Benoist.[1]) Das Prinzip dieses Apparates ist folgendes:

Nach Benoist ändert sich die Durchlässigkeit von Silber nur sehr wenig, diejenige von Aluminium hingegen sehr stark mit der Härte der Röntgenstrahlen. Er vergleicht daher die Helligkeit eines Leuchtschirmes hinter einem 0,11 mm dicken Silberblech mit derjenigen hinter verschieden dicken Aluminiumblechen (12 Stück von 1 mm bis 12 mm Dicke von 1 zu 1 mm steigend). Weiche Röntgenstrahlen werden schon in dünnen Aluminiumschichten ebenso stark wie in Silber absorbiert, harte Strahlen erst in sehr viel dickeren Aluminiumschichten.

Diejenige Dicke des Aluminiumbleches, hinter welchem der Leuchtschirm ebenso stark leuchtet, wie hinter der 0,11 mm dicken Silberplatte, gibt ein Maß für die Beurteilung der Härte einer Röntgenröhre.

Der Apparat ist so angeordnet, daß die 12 verschieden dicken Aluminiumplatten als Ringsektoren um eine kreisförmige, 0,11 mm dicke Silberplatte herumliegen.

Hr. B. Walter[2]) hat den Apparat dadurch verbessert, daß er die Dicken der Aluminiumbleche in arithmetischer Reihe zweiter Ordnung ansteigen läßt, dadurch werden die Kontraste auch zwischen den dickeren Schichten noch hinlänglich groß. Er behält jedoch die kreisförmige Anordnung von Benoist bei, welche ungünstig ist, da die simultanen Kontraste eine genaue Beurteilung der Stellen gleicher Helligkeit sehr erschweren.

Diesen Übelstand habe ich vermieden durch folgende Abänderung des Apparates.

---

1) L. Benoist, Compt. rend. **134**. p. 225—227. 1902.

2) B. Walter, Fortschr. a. d. elektr. Gebiet der Röntgenstrahlen **6**. p. 68. 1902.

Statt einer sprungweisen Änderung der Dicke des Aluminiumbleches benutze ich einen Aluminiumkeil von 20 cm Länge (*K*, Fig. 4, zeigt den Querschnitt, K_1 zeigt den Keil von der Seite gesehen), dessen Dicke nach einer arithmetischen Reihe zweiter Ordnung von 0,1 cm bis 1,6 cm an seinem dicken Ende ansteigt. Neben diesem Keil liegt eine Silberplatte von 0,01 cm Dicke und 1 cm Breite. Dieses System Σ aus zwei Metallen läßt sich an einem 0,5 cm breiten und 2 cm hohen Spalt *S* in einer dicken Messingplatte vorbeiziehen, die sich am Ende eines weiten Rohres *R* befindet, welches dazu dient, fremdes Licht von den Augen fern zu halten. Zwischen Σ und dem Spalt liegt ein Leuchtschirm *B*. Durch Verschieben von Σ kann man leicht die Stelle finden, bei der die obere vom Aluminiumkeil bedeckte Spalthälfte die gleiche Helligkeit mit der unteren vom Silber bedeckten Spalthälfte zeigt. Die Einstellung läßt sich sehr genau ausführen, da nur auf gleiche Helligkeit zweier Flächen eingestellt wird, bei völliger Abwesenheit hellerer und dunklerer Stellen. Die mittlere Dicke des Keiles zwischen den Spalträndern gibt ein Maß für die Härte von Röntgenröhren.

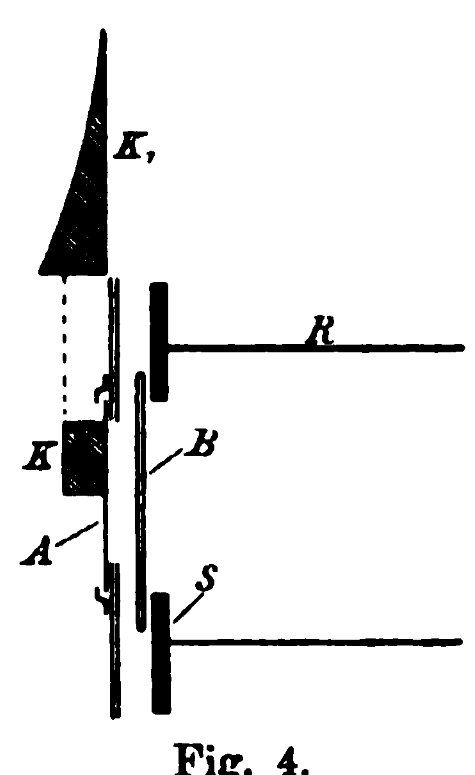


Fig. 4.

Der Apparat, der von der Firma Reiniger, Gebbert & Schall in Erlangen angefertigt wird, hat sich bisher durchaus bewährt.

Erlangen, Phys. Inst. d. Univ., Juli 1903.

(Eingegangen 31. Juli 1903.)

24. Elektrische Strömung in einem ionisierten Luftraume, der von zwei konzentrischen Zylinderflächen begrenzt ist.

Von **Eduard Riecke** in Göttingen.

---

1. Der Sättigungsstrom.

Der Halbmesser des inneren Zylinders sei b, der des äußeren a; das elektrische Potential des inneren B, das des äußeren Null. Bezeichnet r den Abstand irgend eines Punktes im Inneren des zylindrischen Hohlraumes von der gemeinsamen Achse der Zylinder, so ist der Wert des Potentiales in diesem Punkte:

$$V = B \frac{\log \frac{a}{r}}{\log \frac{a}{b}}.$$

Für den Fall des Sättigungsstromes ergeben sich, wenn wir die auch sonst gebrauchten Bezeichnungen benützen, die folgenden Gleichungen:

$$\overset{+}{N} \mathfrak{E} = \frac{c}{\varepsilon \nu (U + V)} + \frac{V}{U + V} \cdot \frac{\mathfrak{E} \operatorname{div} \mathfrak{E}}{4 \pi \varepsilon},$$

$$\overset{-}{N} \mathfrak{E} = \frac{c}{\varepsilon \nu (U + V)} + \frac{U}{U + V} \cdot \frac{\mathfrak{E} \operatorname{div} \mathfrak{E}}{4 \pi \varepsilon},$$

$$\operatorname{div} (\mathfrak{E} \operatorname{div} \mathfrak{E}) = 4 \pi \varepsilon \frac{U + V}{\nu U V} q.$$

Die Ionendichten $\overset{+}{N}$ und $\overset{-}{N}$, sowie die Feldstärke $\mathfrak{E}$ sind lediglich abhängig von der Entfernung $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, von der Zylinderachse. Somit ergibt sich:

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{E}}{r} + \frac{d \mathfrak{E}}{d r}, \qquad \operatorname{div} (\mathfrak{E} \operatorname{div} \mathfrak{E}) = \frac{3}{2 r} \frac{d \mathfrak{E}^2}{d r} + \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathfrak{E}^2}{d r^2}.$$

Zur Bestimmung von $\mathfrak{E}^2$ erhält man daher:

$$\frac{d^2 \mathfrak{E}^2}{d r^2} + \frac{3}{r} \cdot \frac{d \mathfrak{E}^2}{d r} = 8 \pi \varepsilon \frac{U + V}{\nu U V} q;$$

daraus folgt:

$$\mathfrak{E}^2 = c_0 + \frac{c_1}{r^2} + \pi \varepsilon \frac{U+V}{\nu U V} q r^2.$$

Zur Berechnung der Integrationskonstanten c_0 und c_1 ergeben sich die folgenden Bedingungen. An der Oberfläche des inneren Zylinders wirkt nur die auf diesem selber befindliche Ladung. Die Menge von Elektrizität, welche auf einem Zylinderabschnitt von der Länge 1 verteilt ist, werde mit $\mathfrak{e}$ bezeichnet. Dann ist die elektrische Feldstärke an der Oberfläche des inneren Zylinders gegeben durch:

$$\mathfrak{E}_b = \frac{2\mathfrak{e}}{b}.$$

Wir haben also:

$$\frac{4\mathfrak{e}^2}{b^2} = c_0 + \frac{c_1}{b^2} + \pi \varepsilon \frac{U+V}{\nu U V} q b^2.$$

Die zweite Grenzbedingung ist:

$$\varepsilon \nu V (\bar{N} \mathfrak{F})_b = \mathfrak{c}_b = - \frac{(\mathfrak{E} \operatorname{div} \mathfrak{E})_b}{4\pi\varepsilon}.$$

Daraus folgt:

$$c_0 = - \frac{4\pi b \mathfrak{c}_b}{\nu V} - 2\pi\varepsilon \frac{U+V}{\nu U V} q b^2.$$

Substituiert man diesen Wert in der vorhergehenden Gleichung, so ergibt sich:

$$c_1 = 4\mathfrak{e}^2 + \frac{4\pi b^3 \mathfrak{c}_b}{\nu V} + \pi\varepsilon \frac{U+V}{\nu U V} q b^4,$$

und:

$$(1) \qquad \mathfrak{E}^2 = \frac{4\mathfrak{e}^2}{r^2} - \frac{4\pi b \mathfrak{c}_b}{\nu V}\left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right) + \pi\varepsilon \frac{U+V}{\nu U V} q r^2 \left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right)^2,$$

$$\mathfrak{E} \operatorname{div} \mathfrak{E} = - \frac{4\pi b \mathfrak{c}_b}{\nu V r} + 2\pi\varepsilon \frac{U+V}{\nu U V} q r \left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right),$$

$$(2) \qquad \overset{+}{N} \mathfrak{E} = \frac{q}{2\nu U} r \left(1 - \frac{b^2}{r^2}\right), \qquad \bar{N} \mathfrak{E} = \frac{q}{2\nu V} r \left(\frac{a^2}{r^2} - 1\right).$$

Endlich zur Bestimmung der Ionisierungsstärke q:

$$(3) \qquad b\,\mathfrak{c}_b = \tfrac{1}{2} \varepsilon q (a^2 - b^2).$$

2. Nicht ganz gesättigter Strom.

Bei einem nicht ganz gesättigten Strome tritt an die Stelle der letzten Gleichung die folgende:

(4) $$b\,\mathfrak{c}_b = \tfrac{1}{2}\varepsilon q_1 (a^2 - b^2) - \alpha\varepsilon \int_b^a \overset{+}{N}\overset{-}{N} r\,dr,$$

wo α den Koeffizienten der Wiedervereinigung, q_1 den verbesserten Wert der Ionisierungsstärke bezeichnet.

Setzt man hier für $\overset{+}{N}$ und $\overset{-}{N}$ die aus dem vorhergehenden folgenden Werte, so ergibt sich:

$$b\,\mathfrak{c}_b = \tfrac{1}{2}\varepsilon q_1 (a^2 - b^2) - \frac{\alpha\varepsilon q^2}{4\nu^2 U V} \int_b^a \frac{(a^2 - r^2)(r^2 - b^2)\,dr}{r\,\mathfrak{E}^2}.$$

Benützt man für $\mathfrak{E}^2$ den ersten Näherungswert

$$\mathfrak{E}^2 = \frac{4\mathfrak{e}^2}{r^2},$$

so erhält man die Gleichung:

$$b\,\mathfrak{c}_b = \tfrac{1}{2}\varepsilon q_1 (a^2 - b^2) - \frac{\alpha\varepsilon q^2}{192\nu^2 U V \mathfrak{e}^2}(a^2 - b^2)^3.$$

Die Berücksichtigung der höheren Glieder in dem Ausdrucke für $\mathfrak{E}^2$ ist überflüssig, solange man für $\overset{+}{N}\mathfrak{E}$ und $\overset{-}{N}\mathfrak{E}$ die in den Gleichungen (2) gegebenen Werte nimmt.

Setzt man an Stelle von $b\,\mathfrak{c}_b$ den Ausdruck $\tfrac{1}{2}\varepsilon q (a^2 - b^2)$, so wird:

(4') $$q = q_1 - \frac{\alpha q^2}{96\nu^2 U V \mathfrak{e}^2}(a^2 - b^2)^2.$$

Um zu einer *vollständigeren Entwickelung* der Gleichungen (4) und (4') zu gelangen, wollen wir zunächst in den Grundgleichungen des Problems in den Gliedern, welche den Koeffizienten α und die Koeffizienten der Diffusion enthalten, an Stelle von $\overset{+}{N}$ und $\overset{-}{N}$ die durch die Gleichungen (2) bestimmten Werte einführen. Wir erhalten dann das folgende System von Gleichungen:

$$\operatorname{div}\mathfrak{E}_1 = 4\pi\varepsilon(\overset{+}{N}_1 - \overset{-}{N}_1),$$

$$\varepsilon\nu(U\overset{+}{N}_1 + V\overset{-}{N}_1)\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{c} + \varepsilon\frac{d}{dr}(\overset{+}{k}\overset{+}{N} - \overset{-}{k}\overset{-}{N}),$$

$$\nu U \operatorname{div}(\overset{+}{N}_1\mathfrak{E}_1) = q_1 - \alpha\overset{+}{N}\overset{-}{N} + \overset{+}{k}\Delta\overset{+}{N},$$

$$-\nu V \operatorname{div}(\overset{-}{N}_1\mathfrak{E}_1) = q_1 - \alpha\overset{+}{N}\overset{-}{N} + \overset{-}{k}\Delta\overset{-}{N}.$$

Mit Rücksicht auf die schon im vorhergehenden angegebenen Grenzbedingungen ergeben sich die Integrale:

$$(5)\quad\left\{\begin{aligned}
&\overset{+}{N}_1\,\mathfrak{E}_1 = \frac{q_1}{2\nu U}\,r\left(1-\frac{b^2}{r^2}\right) - \frac{\alpha}{\nu U}\,\frac{1}{r}\int_b^r \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,r\,dr + \frac{\overset{+}{k}}{\nu U}\,\frac{d\overset{+}{N}}{dr}\,,\\
&\overset{-}{N}_1\,\mathfrak{E}_1 = \frac{q_1}{2\nu V}\,r\left(\frac{a^2}{r^2}-1\right) - \frac{\alpha}{\nu V}\,\frac{1}{r}\int_r^a \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,r\,dr - \frac{\overset{-}{k}}{\nu V}\,\frac{d\overset{-}{N}}{dr}\,,\\
&\tfrac{1}{2}\,\varepsilon\,q_1\,(a^2-b^2) = b\,\mathfrak{c}_b + \alpha\,\varepsilon\int_b^a \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,r\,dr\,,
\end{aligned}\right.$$

$$(6)\quad\left\{\begin{aligned}
\mathfrak{E}_1^2 = \mathfrak{E}^2 + 2\pi\varepsilon\,\frac{U+V}{\nu U V}\,\alpha&\left\{\frac{r^2\left(1-\frac{b^2}{r^2}\right)^2}{(a^2-b^2)}\int_b^a r\overset{+}{N}\overset{-}{N}dr - 2\int_b^r r\overset{+}{N}\overset{-}{N}dr\right.\\
&\left.\quad + \frac{2}{r^2}\int_b^r r^3\,\overset{+}{N}\overset{-}{N}\,dr\right\}\\
&+ \frac{8\pi\varepsilon}{\nu}\,\frac{\overset{+}{k}}{U}\,\frac{1}{r^2}\int_b^r r^2\,\frac{d(\overset{+}{N}+\overset{-}{N})}{dr}\,dr\,.
\end{aligned}\right.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$P = \frac{r^2\left(1-\frac{b^2}{r^2}\right)^2}{a^2-b^2}\int_b^a r\overset{+}{N}\overset{-}{N}dr - 2\int_b^r r\,\overset{+}{N}\overset{-}{N}\,dr + \frac{2}{r^2}\int_b^r r^3\,\overset{+}{N}\overset{-}{N}\,dr$$

$$P' = \int_b^r r^2\,\frac{d(\overset{+}{N}+\overset{-}{N})}{dr}\,dr\,,$$

$$R_1 = \frac{1}{r}\left\{\frac{r^2-b^2}{a^2-b^2}\int_b^a \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,r\,dr - \int_b^r \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,r\,dr\right\},$$

$$R_2 = \frac{1}{r}\left\{\frac{a^2-r^2}{a^2-b^2}\int_b^a \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,r\,dr - \int_r^a \overset{+}{N}\overset{-}{N}\,r\,dr\right\},$$

so können wir einfacher schreiben:

$$\overset{+}{N}_1 \mathfrak{E}_1 = \overset{+}{N} \mathfrak{E} + \alpha \frac{R_1}{\nu U} + \frac{\overset{+}{k}}{\nu U} \cdot \frac{d \overset{+}{N}}{d r},$$

$$\overset{-}{N}_1 \mathfrak{E}_1 = \overset{-}{N} \mathfrak{E} + \alpha \frac{R_2}{\nu U} - \frac{\overset{-}{k}}{\nu V} \cdot \frac{d \overset{-}{N}}{d r},$$

$$\mathfrak{E}_1^2 = \mathfrak{E}^2 + 2 \pi \varepsilon \frac{U + V}{\nu U V} P \alpha + \frac{8 \pi \varepsilon}{\nu} \frac{\overset{+}{k}}{U} \frac{P'}{r^2}.$$

Man kann nun eine noch *weitere Annäherung* erreichen, wenn man in den allgemeinen Gleichungen an Stelle von $\overset{+}{N}$ und $\overset{-}{N}$ in allen mit α, $\overset{+}{K}$ oder $\overset{-}{K}$ multiplizierten Gliedern die Werte $\overset{+}{N}_1$ und $\overset{-}{N}_1$ einführt. Es möge dies bei der Gleichung

$$\frac{1}{2} \varepsilon q_2 (a^2 - b^2) = b \mathfrak{c}_b + \alpha \varepsilon \int_b^a \overset{+}{N}_1 \overset{-}{N}_1 r \, d r \tag{7}$$

weiter ausgeführt werden.

Zunächst wird:

$$\alpha \overset{+}{N}_1 \overset{-}{N}_1 = \alpha \left\{ \overset{+}{N} \overset{-}{N} + \frac{\overset{+}{k}}{\nu U} \left(\frac{\overset{-}{N} \frac{d \overset{+}{N}}{d r} - \overset{+}{N} \frac{d \overset{-}{N}}{d r}}{\mathfrak{E}} - 8 \pi \varepsilon \frac{\overset{+}{N} \overset{-}{N} P'}{r^2 \mathfrak{E}^2} \right) \right\}$$

$$+ \frac{\alpha^2}{\nu U V} \left\{ \frac{U \overset{+}{N} R_2 + V \overset{-}{N} R_1}{\mathfrak{E}} - 2 \pi \varepsilon \frac{\overset{+}{N} \overset{-}{N} P}{\mathfrak{E}^2} \right\},$$

näherungsweise:

$$\alpha \overset{+}{N}_1 \overset{-}{N}_1 = \alpha \overset{+}{N} \overset{-}{N} + \alpha^2 \frac{U \overset{+}{N} R_2 + V \overset{-}{N} R_1}{\nu U V \mathfrak{E}}.$$

Da $b \mathfrak{c}_b = \frac{1}{2} \varepsilon q (a^2 - b^2)$, so ergibt sich:

$$\frac{1}{2} (q_2 - q)(a^2 - b^2) = \alpha \int_b^a \overset{+}{N} \overset{-}{N} r \, d r + \frac{\alpha^2}{\nu U V} \int_b^a \frac{U \overset{+}{N} R_2 + V \overset{-}{N} R_1}{\mathfrak{E}} r \, d r.$$

Berechnet man die Integrale mit Hilfe der Werte, die früher für die unter den Integralzeichen enthaltenen Größen angegeben wurden, so erhält man die Näherungsformel:

$$\frac{1}{2} (q_2 - q) = \alpha \frac{q^2 (a^2 - b^2)^2}{192 \nu^2 U V \mathfrak{c}^2} + \alpha^2 \frac{q^3 (a^2 - b^2)^4}{92160 \nu^4 U^2 V^2 \mathfrak{c}^4}. \tag{7'}$$

Benützt man sie zu der Berechnung von α, so ergibt sich:

$$\alpha = \frac{96 \nu^2 U V e^2}{(a^2 - b^2)^2 q} \cdot \frac{q_s - q}{q} \left(1 - 0{,}2 \frac{q_s - q}{q}\right). \tag{8}$$

Bezeichnet man die Dichte des Sättigungsstromes an der Oberfläche des inneren Zylinders mit $\mathfrak{C}_b$, die Dichte des wirklich beobachteten Stromes mit $\mathfrak{c}_b$, so kann man die gefundene Gleichung auch auf die Form bringen:

$$\alpha = \frac{48 \nu^2 U V s e^2}{(a^2 - b^2) b\, \mathfrak{c}_b} \frac{\mathfrak{C}_b - \mathfrak{c}_b}{\mathfrak{c}_b} \left(1 - 0{,}2 \frac{\mathfrak{C}_b - \mathfrak{c}_b}{\mathfrak{c}_b}\right). \tag{8'}$$

(Eingegangen 2. August 1903.)

25. Theorie eines bewegten leuchtenden Punktes.

Von W. Wien in Würzburg.

Nachdem Boltzmann[1]) den von Maxwell aus der elektromagnetischen Lichttheorie gefolgerten Strahlungsdruck mit dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in Verbindung gebracht hat, ist dieser Druck zu einem wichtigen Fundament für die Theorie der Strahlung geworden. Aus ihm berechnet sich ohne weiteres die Arbeitsleistung, die zur Bewegung eines strahlenden Flächenelementes notwendig ist. Diese ist unendlich groß, wenn das Flächenstück mit Lichtgeschwindigkeit bewegt wird.

Anders gestaltet sich die Frage, wenn es sich nicht um die Bewegung eines strahlenden Flächenstückes, sondern eines einzelnen Zentrums handelt, das elektromagnetische Strahlung aussendet.

Der einfachste Fall eines solchen strahlenden Zentrums, das man sich entweder als einen beständig die Ladung wechselnden elektrischen Doppelpunkt, oder als einen sehr kleinen, Schwingungen ausführenden elektrisierten Punkt vorstellen kann, ist von H. Hertz[2]) theoretisch behandelt. Es fragt sich nun, wie die Strahlung eines solchen Zentrums durch die Bewegung geändert wird.

Wir können zur Lösung dieser Aufgabe von den Lorentzschen Gleichungen[3]) ausgehen, obwohl sich diese auch umgehen lassen, worauf hier indessen nicht näher eingegangen werden soll.

Die Lorentzschen Gleichungen lauten, wenn wir mit $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ den elektrischen und magnetischen Vektor, mit c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen, für einen mit der Geschwindigkeit v in der Richtung x sich fortbewegenden Körper

---

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**. p. 291. 1884.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **36**. p. 1. 1889.

3) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895.

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - v\dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = c \operatorname{rot} \mathfrak{H}, \\ \dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} - v\dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} = -c \operatorname{rot} \mathfrak{E}. \end{cases}$$

Ist die Geschwindigkeit v konstant, so ergibt die Trennung von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in der bekannten Weise die Gleichung

$$(2)\qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} - 2v\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t\,\partial x} + (v^2 - c^2)\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial x^2} = c^2\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial z^2}\right).$$

Eine Integration dieser Gleichung ergibt die Verallgemeinerung eines für ruhende Körper geltenden Zustandes, für den $v = 0$ ist, auf den Fall, daß dieser Zustand bei gleichförmiger Bewegung stattfindet.

Ein allgemeines Integral der Gleichung (2) lautet:

$$\frac{F\left(ckt - \frac{v}{ck}x - r\right)}{r}$$

wo

$$k^2 = 1 - \frac{v^2}{c^2}, \qquad r^2 = \frac{x^2}{k^2} + y^2 + z^2$$

ist. F ist eine beliebige Funktion eines Argumentes. Bei $v = 0$ geht das Integral in die gewöhnliche Strahlungsfunktion

$$\frac{F(ct - r)}{r}$$

über. Durch die Integration der Gleichung (2) ist die Lösung des Problems noch nicht beendet. Vielmehr müssen die sechs Differentialgleichungen (1) erfüllt werden. Bei symmetrischer Anordnung des Feldes um eine Achse hat es keine Schwierigkeit, die Ausdrücke aufzustellen, die den Gleichungen (1) genügen, sobald ein Integral von (2) gefunden ist.

Ist diese Symmetrie nicht vorhanden, so können Schwierigkeiten auftreten, weil sich dann nicht notwendig alle $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ aus einer einzigen Funktion ableiten lassen, so daß die Eindeutigkeit der Lösung dann einer besonderen Untersuchung bedarf.

Theorie eines bewegten in der Richtung der Bewegung schwingenden Dipols.

Für die Theorie der elektromagnetischen Strahlung ist die Hertzsche Theorie eines schwingenden elektrischen Dipols maßgebend. Diese ist für die Bewegung zu verallgemeinern.

Zunächst betrachten wir den Fall, daß die Schwingung in der Richtung der Bewegung erfolgt. Wir setzen

$$\mathfrak{E}_x = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \qquad \mathfrak{H}_x = 0,$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \qquad \mathfrak{H}_y = -\frac{1}{c}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial t} - v \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x}\right),$$

$$\mathfrak{E}_z = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \qquad \mathfrak{H}_z = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial t} - v \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x}\right).$$

Dann ist $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ und $\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0$ identisch erfüllt und die Gleichungen (1) sind zum Teil identisch, zum Teil dann erfüllt, wenn die Funktion der Gleichung (2) Genüge leistet.

Als Lösung für φ nehmen wir die Funktion

$$\varphi = \frac{A}{r k} \cos b \left(k c t - \frac{v x}{k c} - r\right),$$

$$r^2 = y^2 + z^2 + \frac{x^2}{k^2}.$$

In der Nähe des Punktes $r = 0$ ist

$$\varphi = \frac{A}{r k} \cos b k c t.$$

φ genügt der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0$$

und wir haben

$$\mathfrak{E}_x = -k^2 \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right), \quad \mathfrak{E}_y = -\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right), \quad \mathfrak{E}_z = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right),$$

so daß wir ein elektrisches Konvektionspotential von der Form

$$\frac{A}{k} \cos b k c t \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}$$

haben. Dies entspricht einem elektrischen Dipol vom Moment A, der mit der Schwingungszahl $n = b k c$ schwingt.

Für $b = 0$ geht die Lösung in die eines mit der Geschwindigkeit v bewegten konstant geladenen Dipols nach der Theorie von Heaviside[1]) über.

Für die elektrischen und magnetischen Vektoren ergeben sich hiernach ziemlich verwickelte Ausdrücke. Sie sind jedoch von geringerem Interesse. Von Wichtigkeit ist hauptsächlich

1) O. Heaviside, Electr. papers 2. p. 495.

der Betrag der elektromagnetischen Strahlung in großer Entfernung vom strahlenden Punkt.

Unter der Voraussetzung, daß r groß gegen $1/b$ ist, braucht man nur nach den im Argument des cos enthaltenen Variabeln zu differenzieren. Dann ergibt sich, wenn wir

$$b\left(k c t - \frac{v x}{k c} - r\right) = \alpha$$

setzen

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{A b^2 \varrho^2}{k r^3} \cos\alpha,$$

$$\mathfrak{E}_y = \frac{A v b^2}{k^2 c} \frac{y}{r^2} \cos\alpha + \frac{A b^2}{k^3} \frac{x y}{r^3} \cos\alpha,$$

$$\mathfrak{E}_z = \frac{A v b^2}{k^2 c} \frac{z}{r^2} \cos\alpha + \frac{A b^2}{k^3} \frac{x z}{r^3} \cos\alpha,$$

$$\mathfrak{H}_y = -\frac{A b^2}{k^2 c} \frac{z}{r^2}\left(c + \frac{x}{r k} v\right) \cos\alpha,$$

$$\mathfrak{H}_z = \frac{A b^2}{k^2 c} \frac{y}{r^2}\left(c + \frac{x}{r k} v\right) \cos\alpha,$$

$$\mathfrak{H}_x = 0.$$

Die ausgestrahlte Energie berechnen wir nach dem Poyntingschen Satz, indem wir den Strömungsvektor über eine geschlossene, sehr weit vom strahlenden Punkt entfernte Fläche integrieren.

Wir wählen für diese Fläche ein Ellipsoid mit der Gleichung

$$\frac{x^2}{k^2} + y^2 + z^2 = r^2$$

mit der Vorschrift, daß r gegen alle anderen in Betracht kommenden Längen unendlich groß ist.

Wir haben es dann mit einem Rotationsellipsoid zu tun, das in der Richtung der Bewegung um so mehr abgeplattet ist, je schneller die Bewegung erfolgt.

Um die gesamte Ausstrahlung zu finden, müssen wir dann das Integral

$$\int d\omega\,(\mathfrak{S}_x \cos N_x + \mathfrak{S}_y \cos N_y + \mathfrak{S}_z \cos N_z)$$

über die Fläche des Ellipsoids erstrecken, wenn $\mathfrak{S}$ den Poyntingschen Vektor bezeichnet.

Nennen wir ϱ die Größe $\sqrt{y^2 + z^2}$, so ist das Flächenelement des Ellipsoids

$$d\omega = \varrho\, d\Theta\, ds,$$

wo Θ der Umdrehungswinkel der Ellipse $x^2/k^2 + \varrho^2 = r^2$ um die x-Achse und ds das Linienelement dieser Ellipse ist.

Nun ist

$$\cos N_x = \frac{d\varrho}{ds} \qquad y = \varrho \sin\Theta,$$

$$\cos N_\varrho = -\frac{dx}{ds} \qquad z = \varrho \cos\Theta.$$

Ferner

$$\cos N_y = \cos N_\varrho \sin\Theta,$$
$$\cos N_z = \cos N_\varrho \cos\Theta,$$

Setzen wir nun noch auf der Oberfläche des Ellipsoids, wo $r =$ const. ist

$$\varrho = r \sin\vartheta \qquad d\varrho = r\cos\vartheta\, d\vartheta$$
$$x = rk\cos\vartheta \qquad dx = -rk\sin\vartheta\, d\vartheta,$$

so ist

$$\int \mathfrak{S}\, d\omega = \int_0^{2\pi} d\Theta \int_0^{\pi} d\vartheta \{r^2\cos\vartheta \sin\vartheta\, \mathfrak{S}_x + k r^2 \sin^2\vartheta \sin\Theta\, \mathfrak{S}_y + k r^2 \sin^2\vartheta \cos\Theta\, \mathfrak{S}_z\}.$$

Ferner ist

$$\mathfrak{S}_x = -\frac{A^2 b^4 \varrho^2 \cos^2\alpha}{r^4 k^4}\left\{\frac{x}{r}\,\frac{c^2+v^2}{kc} + v\left(1 + \frac{x^2}{r^2}\,\frac{1}{k^2}\right)\right\},$$

$$\mathfrak{S}_y = -\frac{A^2 b^4 \varrho^2 \cos^2\alpha\, y}{r^5 k^3}\left\{c + \frac{x}{r}\,\frac{v}{k}\right\},$$

$$\mathfrak{S}_z = -\frac{A^2 b^4 \varrho^2 \cos^2\alpha\, z}{r^5 k^3}\left\{c + \frac{x}{r}\,\frac{v}{k}\right\}.$$

Nehmen wir das Integral über eine ganze Schwingung und dividieren durch die Schwingungsdauer, so ist

$$S = \frac{bkc}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{bkc}} dt \int \mathfrak{S}\, d\omega = -\frac{\pi b^4 A^2 c}{15 k^4}\left\{20 - 12\frac{v^2}{c^2}\right\}$$

die in der Zeiteinheit im Mittel ausgestrahlte Energie.

Für $v = c$ wird S unendlich, wenn nicht b mindestens von der Ordnung k unendlich klein wird.

Theorie eines senkrecht zur Bewegungsrichtung schwingenden Dipols.

Die oben gefundene Lösung für eine longitudinale Schwingung schließt sich unmittelbar der Heavisideschen Lösung für eine bewegte Ladung an. In der Tat erhalten wir die Heavisideschen Ausdrücke für einen in der Richtung der Bewegung liegenden Dipol, wenn wir die Schwingungszahl unendlich klein wählen.

Es ist nun sehr bemerkenswert und für den weiteren Ausbau der Theorie bewegter Ladungen von großer Wichtigkeit, daß für einen transversal schwingenden Dipol die Lösung, welche sich den Heavisideschen Ausdrücken für einen mit konstanter Geschwindigkeit fortschreitenden Dipol anschließen würde, den allgemeinen Maxwellschen Gleichungen nicht genügt, sondern einer Ergänzung bedarf durch ein elektrisches Feld, das für unendlich langsame Schwingungen nicht verschwindet.

Setzen wir

$$\mathfrak{E}_x = -k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z},$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z},$$

$$\mathfrak{E}_z = k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2},$$

so hätten wir für $\varphi = \text{const.}/r$, da dann die Gleichung

$$k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

erfüllt ist,

$$\mathfrak{E}_x = -k^2 \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right), \quad \mathfrak{E}_y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right), \quad \mathfrak{E}_z = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right),$$

was der Heavisideschen Lösung für einen Dipol entsprechen würde, dessen Achse parallel der z Achse liegt.

Mit diesen Ausdrücken läßt sich aber das System unserer Gleichungen im Falle einer Schwingung nicht erfüllen. Vielmehr müssen wir setzen

$$\mathfrak{E}_x = -k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} - \frac{v^2}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z},$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z},$$

$$\mathfrak{E}_z = k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{v^2}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2},$$

$$\mathfrak{H}_x = -\frac{1}{c}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial t} - v\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x}\right),$$

$$\mathfrak{H}_y = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial t} - v\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right),$$

$$\mathfrak{H}_z = 0,$$

wo φ der Gleichung (2) zu genügen hat. Dann sind die Gleichungen (1) erfüllt

Wir haben dann ein zweites elektrisches Feld mit den Komponenten

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{v^2}{c^2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right),$$

$$\mathfrak{E}_z = \frac{v^2}{c^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right),$$

$$\mathfrak{E}_y = 0.$$

das sich über das erste lagert. Diese Kraftlinien sind sämtlich parallel der xz Ebene. Sie werden durch die Gleichungen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \text{const.}$$

dargestellt. Es sind dies also keine Linien, die an einer Ladung im endlichen enden, sondern Kurven, die in sich zurücklaufen.

Auf diese Weise erhalten wir für einen Dipol, der senkrecht zu seiner Achse bewegt wird, zwei mögliche Lösungen: Einmal die durch die Heavisidesche Lösung bestimmte

$$\mathfrak{E}_x = -k^2\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right), \qquad \mathfrak{H}_x = 0,$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right), \qquad \mathfrak{H}_y = \frac{v}{c}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right),$$

$$\mathfrak{E}_z = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right), \qquad \mathfrak{H}_z = -\frac{v}{c}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right),$$

und anderseits aus unserer Lösung, wenn wir φ als unabhängig von der Zeit annehmen

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right),$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right),$$

$$\mathfrak{E}_z = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) + \frac{v^2}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2},$$

$$\mathfrak{H}_x = \quad \frac{v}{c}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y\, \partial x},$$

$$\mathfrak{H}_y = -\frac{v}{c}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2},$$

$$\mathfrak{H}_z = 0, \qquad \varphi = \frac{\text{Const.}}{r}.$$

Man sieht ohne weiteres durch Einsetzen in die Gleichungen (1), daß auch diese Lösung möglich ist.

Diese zweite Lösung ist dadurch ausgezeichnet, daß bei ihr keine magnetischen Kraftlinien um die x-Achse vorhanden sind. Unter welchen Umständen sie den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Für den Fall der Schwingungen des Dipols ist diese Lösung die einzige, die den Gleichungen genügt. Wir haben dann die in sich zurücklaufenden elektrischen Kraftlinien anzunehmen, welche die magnetischen Kraftlinien um die x-Achse zum Verschwinden bringen.

In großer Entfernung ist in diesem Falle

$$\mathfrak{E}_x = \quad A\left(\frac{b^2 v}{c} + \frac{b^2 x}{k r}\right)\frac{z}{r^2 k^2}\cos\alpha,$$

$$\mathfrak{E}_y = \quad A\,\frac{b^2 y z}{r^2 k}\cos\alpha,$$

$$\mathfrak{E}_z = -A\,\frac{b^2 \cos\alpha}{r k^2}\left(\frac{v^2}{c^2}\frac{1}{k} + \frac{b^2 x^2}{r^2 k^3} + \frac{2 x}{r}\frac{v}{c}\frac{1}{k^2} + \frac{y^2 k}{r^2}\right),$$

$$\mathfrak{H}_x = -A\,\frac{b^2 y \cos\alpha}{r^2 k^2}\left\{1 + \frac{v}{c}\frac{x}{r}\frac{1}{k}\right\},$$

$$\mathfrak{H}_y = \quad A\,\frac{b^2 \cos\alpha}{r k^2}\left\{\frac{x^2}{r^2}\frac{v}{c k^2} + \frac{v}{c} + \frac{x}{r k}\left(1 + \frac{v^2}{c^2}\right)\right\}.$$

Bilden wir hieraus $\mathfrak{S}_x$, $\mathfrak{S}_y$, $\mathfrak{S}_z$ und dann

$$\int_0^{2\pi} d\Theta \int_0^{\pi} d\vartheta \{r^2 \cos\vartheta \sin\vartheta\, \mathfrak{S}_x + k r^2 \sin^2\vartheta \sin\Theta\, \mathfrak{S}_y + k r^2 \sin^2\vartheta \cos\Theta\, \mathfrak{S}_z\},$$

so findet sich

$$S = -b^4 \frac{A^2}{k^2}\pi\left\{\frac{8}{15} + \frac{6}{15}\frac{1}{k^2} + \frac{6}{15}\frac{1}{k^4} + \frac{30}{15}\frac{v^2}{c^2}\frac{1}{k^2} + \frac{48}{15}\frac{v^2}{c^2}\frac{1}{k^4} + \frac{10}{15}\frac{v^4}{c^4}\frac{1}{k^4}\right\},$$

$$= -\frac{b^4 A^2 \pi}{15 k^6}\left\{20 + 56\frac{v^2}{c^2} - 12\frac{v^4}{c^4}\right\}.$$

Die Strahlung ist also bei transversaler Bewegung größer als bei longitudinaler und wird bei der ersteren auch bei konstantem b/k unendlich, sobald $v = c$ wird.

Dies Ergebnis steht im Gegensatz zu dem von Abraham gefundenen, wonach die longitudinale die transversale übertreffen soll.[1]

Übrigens würde der gewöhnliche Maxwellsche Strahlungsdruck bei Überschreitung der Lichtgeschwindigkeit unendliche Arbeitsleistung bedingen.

Lassen wir parallele Strahlung von der Intensität e senkrecht auf einen Spiegel fallen, der der Richtung der Strahlen entgegengesetzt bewegt wird. Dann ist die Energiedichte

$$\psi = \frac{2e}{c} + \left(\psi \frac{dx}{dt} dt\right)\frac{1}{c\,dt},$$

wo $\psi\, dx$ die durch Überwindung des Strahlungsdruckes geleistete Arbeit bezeichnet, die in Strahlung gleicher Richtung verwandelt wird.

Hieraus folgt, wenn $dx/dt = v$ ist

$$\psi = \frac{2e}{c\left(1 - \frac{v}{c}\right)}.$$

Für $v = c$ wird ψ unendlich, weil die durch Arbeitsleistung entstandene Strahlung sich nicht von dem bewegten Spiegel fort ausbreiten kann.

1) M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. p. 156. 1903.

(Eingegangen 2. August 1903.)

26. Über die Passivität des Nickels.

Von **M. Le Blanc** in Karlsruhe und **Mario G. Levi** in Padua.
(Mitteilung aus dem Institut für physikalische
Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Während die Passivität des Eisens der Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen ist, und die zugehörige Literatur sehr reich ist[1]), hat man die Passivität des Nickels bisher wenig studiert. Wohl die erste Arbeit, die sich damit befaßt, ist die von Nicklès[2]): Über den passiven Zustand von Nickel und Kobalt. Dieser Forscher fand, daß Nickel und Kobalt in rauchender Salpetersäure eine Passivität von nur kurzer Dauer erlangten, außer wenn sie über einer Weingeistlampe oder im Kohlefeuer bis zum Anlaufen erhitzt wurden; dann wurde die Passivität stabil. In beiden Fällen erwiesen sie sich etwas weniger negativ als Eisen. Auch in gewöhnlicher Salpetersäure wurden sie schon passiv und vermochten auch Eisen in dieser Säure durch Berührung passiv zu machen.

Abgesehen von kurzen gelegentlichen Bemerkungen ist dann unserem Wissen nach bis zum Jahre 1900 nichts mehr über die Passivität des Nickels bekannt gegeben worden; in diesem Jahre erschien die Untersuchung von Hittorf.[3]) Doch auch in ihr finden sich speziell über diesen Punkt nur kurze Andeutungen. Er maß die elektromotorische Kraft folgender Elemente:

---

1) Die neuesten erst in den letzten zwei Jahren erschienenen Arbeiten sind die von A. Finkelstein (Zeitschr. f. physik. Chem. **39.** p. 91. 1903), von C. Fredenhagen (Zeitschr. f. physik. Chem. **43.** p. 1. 1903) und von M. Mugdan (Zeitschr. f. Elektrochem. **9.** p. 442. 1903). Daselbst finden sich weitere Literaturangaben.

2) Compt. rend. **37.** p. 284. 1853. Vgl. auch St. Edme, Compt. rend. **106.** p. 1079. 1888.

3) W. Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chem. **34.** p. 386. 1900.

	Vor Stromschluß	Einige Zeit nach Stromschluß
Ni-$NaNO_3$-Lösung—H_2CrO-Lösung-Pt	1,48 Volt	1,16 Volt
Ni-$K_2Cr_2O_7$- „ „ „ „	0,85 „	0,27 „
Ni-$NaC_2H_3O_2$- „ „ „ „	1,44 „	< 0,27 „
Ni-Na_2SO_4- „ „ „ „	1,54 „	< 0,4 „

Vergrößert man die elektromotorische Kraft dieser Stromkreise durch Zuschaltung einer genügend starken neuen elektromotorischen Kraft, so löst sich Nickel nicht mehr auf, sondern es entweicht Sauerstoff an ihm. Hittorf meint, daß Nickel nur in Lösungen von Sauerstoffsalzen passiv wird.

Das soeben Angeführte ist so ziemlich alles, was über die Passivität des Nickels bekannt ist. Außerdem finden sich in elektrometallurgischen und galvanoplastischen Büchern[1]) Angaben, daß sich das Nickel nicht unter allen Umständen quantitativ nach dem Faradayschen Gesetz auflöst; auch wird in dieser Hinsicht ein Unterschied zwischen gewalzten und gegossenen Nickelanoden gemacht. Durch entsprechende Wahl der Anodenstromdichte kann man die Bildung einer bestimmten Säuremenge erzwingen, und man macht davon in der Praxis Gebrauch, um das an der Kathode entstehende schädliche Alkali zu neutralisieren.

Schließlich sind noch einige bisher nicht veröffentlichte Beobachtungen zu erwähnen, die Hr. Schick im hiesigen Laboratorium machte. Er fand, daß Nickel bei gewisser Stromdichte in Lösungen von Schwefelsäure, Cyankalium und schwefelsaurem Natrium inaktiv war.

Es schien uns nun eine lohnende Aufgabe, das Verhalten des Nickels gegenüber verschiedenen Lösungen bei wechselnder Stromdichte, wechselnder Temperatur und Konzentration systematisch zu untersuchen, zumal wir hoffen durften, daß die bei dem Studium des sogenannten Luckowschen Verfahrens im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen[2]) vielleicht einiges Licht auf das allgemeine Phänomen der Passivität werfen könnten.

---

1) W. Pfannhauser, Elektroplattierung p. 367. 1900.

2) M. Le Blanc und E. Bindschedler, A. Isenburg, G. Just, Zeitschr. f. Elektrochem. 8. p. 255. 1902; 9. p. 275 u. 547. 1903

Wir benutzten zu unseren Versuchen stets Elektroden aus gewalztem Nickelblech, das von den vereinigten Nickelwerken in Schwerte geliefert war; der Nickelgehalt betrug ca. 99 Proz. Die Elektrolysen wurden in einem Becherglas angestellt, das durch einen Kork geschlossen war. Durch diesen gingen die Zuführungen zu den Elektroden, die vermittels Klemmschrauben an letzteren befestigt wurden. Die in der Flüssigkeit befindliche einseitige Anodenoberfläche betrug etwa 12 qcm; die Anode befand sich zwischen zwei gleich entfernten (ca. 3 cm) Kathoden. Bei den meisten Versuchen waren Anoden- und Kathodenraum durch ein neues oder mit destilliertem Wasser gründlich ausgekochtes Diaphragma getrennt. Die Lösung im Kathodenraum wurde, falls es sich um Neutralsalze handelte, durch Zutropfenlassen der zugehörigen Säure möglichst neutral gehalten, um ein Herüberwandern der durch Elektrolyse gebildeten OH' zu verhüten; sie wurde stets mit Wasserstoff gerührt, so daß die Luft in dem ganzen Elektrolysiergefäße fast ausgeschlossen war. Ein Kupfervoltameter gestattete, die durchgegangene Elektrizitätsmenge zu messen; außerdem war noch ein passendes Ampèremeter und ein Voltmeter (zur Messung der Klemmspannung) vorhanden. Gewöhnlich dauerte die Elektrolyse so lange, bis etwa 80—100 mg Kupfer ausgeschieden waren. Nach der Elektrolyse wurden die Nickelanoden sorgfältig mit destilliertem Wasser und mit Alkohol abgespült, vorsichtig über einer Flamme getrocknet und wieder gewogen. Der Elektrodenverlust ist in Prozenten des gemäß dem Kupfervoltameter zu erwartenden gegeben.

I.

1. *Versuche* mit 1,5 proz. Lösungen, die einen einzigen Elektrolyten enthalten, bei Zimmertemperatur und bestimmter Stromdichte.

Elektrolyt	$D_A \left(\frac{\text{Amp.}}{\text{qdcm}}\right)$	Elektrodenverlust in Proz.	Klemmspannung in Volt
$NaCl$	0,5	100	2,1
$CuCl_2$	0,5	100	1,1
$NaClO_3$ [1]	0,5	8	4,2

1) Das Salz und die zum Neutralisieren benutzte Chlorsäure enthielten eine Spur Chlorid.

Elektrolyt	$DA \left(\frac{\text{Amp.}}{\text{qdcm}}\right)$	Elektrodenverlust in Proz.	Klemmspannung in Volt
$NaNO_3$	0,5	5	3,15
$Ba(NO_3)_2$	0,5	0	4,5
$Cu(NO_3)_2$	0,5	1	2,7
Na_2SO_4	0,5	2	3,6
$(NH_4)_2SO_4$	0,5	2	3,2
$MgSO_4$	0,5	3	3,8
$NiSO_4$	0,5	2	3,6
Na_2CO_3	0,5	0	3,8
KOH	0,5	0	2,15
$(NH_4COO)_2$	0,5	7	2,8
$NaCH_3COO$	0,5	45	4,6
„ „	0,42	63	4,8
„ „	0,32	42	4,1
$HgCl_2$	0,15	101	7,7
KCN 2 n. } ohne Diaphragma	0,75	100	1,0
H_2SO_4 1 n. } ohne Diaphragma	1,0	100	0,5
KJ	0,5	101	3,2
KBr	0,5	102	2,9

Überblicken wir die Beobachtungen, so sehen wir, daß Nickel unter den gewählten Bedingungen in halogen- und cyanhaltigen Lösungen sowie in Schwefelsäure quantitativ in Lösung geht, in allen anderen praktisch ungelöst bleibt. Eine Ausnahmestellung nimmt nur die Acetatlösung ein, in der sich etwa 50 Proz. der theoretischen Menge auflöst. Letztere Lösung bietet noch insofern Interesse, als die Resultate, die bei verschiedenen Versuchen erhalten wurden, stark schwankten, was bei den anderen Elektrolyten im allgemeinen nicht der Fall war. Bei näherem Zusehen entdeckten wir, daß bei diesen Elektrolyten die größere oder kleinere Aktivität völlig von der Vorbehandlung und von der physikalischen Beschaffenheit der Oberfläche abhängig war. Nachstehende Tabelle zeigt dies deutlich:

2. *Versuche* mit 1,5 proz. Natriumacetatlösung bei 0,5 Amp. pro qcm Stromdichte und bei Zimmertemperatur.

Beschaffenheit der Anode.	Elektrodenverlust in Proz.
Neu, ganz glatt, poliert	0
Nach Gebrauch als Anode in einer NaCl-Lösung, in der sie angegriffen war; mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet	64

Beschaffenheit der Anode	Elektrodenverlust in Proz.
Neu, im Wasserstoffstrom geglüht und darin erkaltet	2
Die vorige Anode nach Angriff in Chlornatriumlösung . . .	67
Weiterhin wurde die vorige Anode in einem Schrank auf einem Uhrglas 24 Stunden an der Luft liegen gelassen . . .	4
Darauf nochmals in Chlornatriumlösung angegriffen	86
Darauf wieder 10 Tage im Schrank gelassen und im Wasserstoff geglüht	0
Neu, ganz glatt, poliert	10
Die vorige Anode nach starkem Abreiben mit Schmirgelpapier	30
Die vorige Anode stark gehämmert und dann mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Alkohol gewaschen . . .	56

Das Nickel zeigt deutlich das Bestreben, falls es sich selbst überlassen wird, passiv zu werden. Ähnliches ist ja bekanntlich auch beim Chrom beobachtet worden.

In Tabelle 1 ist auch bemerkenswert, daß die Aktivität bez. Inaktivität des Nickels (innerhalb der vorliegenden Versuche) nur von der Natur des Anions und nicht von der des Kations abhängt; so erweist sich Nickel in allen Nitratlösungen als inaktiv, auch in Lösungen von Metallen, die viel edler als Nickel sind, wie z. B. Kupfer. Diese Erscheinung veranlaßte uns, einmal zu prüfen, ob neues Nickel, wenn es längere Zeit in eine $CuSO_4$-Lösung und eine $AgNO_3$-Lösung (beide 2 proz.) gestellt wird, keine Umsetzung zeigt. Tatsächlich erwies es sich noch nach 30 Stunden vollkommen intakt und ließ keine Gewichtsänderung erkennen. In 2 proz. $CuCl_2$-Lösung konnte dagegen, wie zu erwarten, ein Verlust (von 12 mg) und Bildung einer grünlich aussehenden kristallinen Verbindung, die sich in der Flüssigkeit absetzte, festgestellt werden. Kupfermetall war nicht zu sehen, es hatte sich also jedenfalls Kupferchlorür gebildet; doch haben wir den Niederschlag nicht weiter untersucht.

Ein einziges Kation scheint die Aktivität des Nickels zu beeinflussen: das Wasserstoffion. Wenigstens löst sich Nickel in 1 n. H_2SO_4 bei Stromdichte 1 quantitativ auf, während es in anderen Sulfaten (auch bei höheren Konzentrationen) selbst bei nur 0,5 Stromdichte ungelöst bleibt.

3. *Einfluß der Temperatur.* 1,5 proz. Lösungen. 0,5 Amp. pro Quadratdezimeter. Es wurde so gearbeitet, daß zuerst der Versuch bei Zimmertemperatur mit einer neuen Anode gemacht und dieselbe Anode dann bei 80° benutzt wurde.

Elektrolyt	Temperatur	Elektrodenverlust in Proz.	Klemmspannung in Volt
Na_2SO_4	Zimmertemp.	3	3,8
"	80°	100	2,4
"	Zimmertemp.	2	3,6
"	80°	98	2,4
$(NH_4)_2SO_4$	Zimmertemp.	2	3,2
"	80°	98	2,2
$MgSO_4$	Zimmertemp.	3	3,8
"	80°	100	2,6
$NiSO_4$	Zimmertemp.	2	3,6
"	80°	90	2,2
$NaNO_3$	Zimmertemp.	5	3,15
"	80°	88	2,3
$Ba(NO_3)_2$	Zimmertemp.	0	4,5
"	80°	75	3,1
$Cu(NO_3)_2$	Zimmertemp.	1	2,7
"	80°	90	1,7
KOH	Zimmertemp.	0	2,1
"	80°	0	2,1
$NaCH_3COO$	Zimmertemp.	31	4,2
"	80°	33	2,5
$(NH_4COO)_2$	Zimmertemp.	7	2,8
"	80°	9	2,6
$NaClO_3$	Zimmertemp.	8	4,2
"	80°	100	2,6

Erhöhung der Temperatur begünstigt im allgemeinen den Übergang in den aktiven Zustand, was ebenfalls mit den an anderen Metallen gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Nur in KOH ist Nickel auch bei 80° völlig passiv, in Ammoniumoxalat und Natriumacetat behält es die teilweise Passivität, die es bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, auch bei 80° bei. Zu bemerken ist noch, daß bei 80°, zumal in Sulfatlösungen, in geringer Menge die Bildung eines schwarzen Niederschlages, der meistens ganz gut an der Anode haftete, beobachtet wurde. Da er bei gelindem Erwärmen mit HCl Chlor entwickelte, darf er als ein Nickelperoxyd angesprochen werden. In KOH und $(NH_4COO)_2$ trat der Niederschlag nicht auf.[1])

---

1) Ein Versuch, der mit elektrolytisch hergestelltem Nickel bei 0,5 Amp. pro qdcm in 1,5 proz. Na_2SO_4-Lösung gemacht wurde, ergab bei Zimmertemperatur 10 Proz., bei 80° 100 Proz. Anodenverlust, also nicht wesentlich verschiedene Resultate wie das andere Nickel. Die Anode erhielt ein körniges Aussehen.

4. *Einfluß der Stromdichte.* Die Versuche in H_2SO_4 und KCN wurden ohne Diaphragma ausgeführt. Die Elektrodenentfernung betrug ca. 1,5 cm.

Elektrolyt	D_A $\left(\frac{\text{Amp.}}{\text{qdcm}}\right)$	Proz. Ni gelöst	Klemmspannung
2 n. KCN	0,75	100	1,1
„	4,7	64	2,6
1 n. H_2SO_4	1,0	100	0,5
„	1,88	100	0,9
„	2,8	99	1,0
„	3,3	88	1,0—2,5
„	3,7	69	1,0—2,6
„	5,4	12	1,2—2,7
„	7,4	4,5	2,6
„	8,7	3,5	2,7
1,5 Proz. Na_2SO_4 (bei 80°)	0,5	100	2,4
„	3,5	90	6,1
„	5,0	58	7,4

In den Versuchen mit $D_A = 3{,}3—5{,}4$ in 1 n H_2SO_4 vollzog sich der Anstieg der Spannung nicht allmählich, sondern nach einigen Minuten Versuchsdauer plötzlich; beim Spannungsanstieg trat heftige Sauerstoffentwickelung ein, die vorher nicht zu beobachten war. Dies deutete darauf hin, daß in den ersten Minuten das Metall noch quantitativ in Lösung ging und dann auf einmal inaktiv wurde. Ein besonderer Versuch bestätigte diese Annahme. Die Verhältnisse liegen also hier anders, wie z. B. bei manchen Versuchen in Natriumacetat-Lösung, wo wir während der ganzen Versuchsdauer mäßige Sauerstoffentwickelung und ziemlich konstante Spannung wahrnahmen und ca. 50 Proz. der theoretischen Menge sich auflöste; bei letzteren Versuchen trat Metalllösung und Sauerstoffentwickelung nicht nacheinander, sondern nebeneinander auf.

5. *Einfluß der Konzentration.* Bei 0,5 Amp. pro Quadratdezimeter Stromdichte wurden in 1,5 proz., 7 proz., 0,14 proz. Na_2SO_4-Lösung bei Zimmertemperatur und bei 80° Versuche ausgeführt, die keinen Konzentrationseinfluß erkennen ließen.

II. Versuche mit gemischten Elektrolyten.

Der Grundgedanke, der uns bei diesen Versuchen leitete, war folgender. In dem schon anfangs erwähnten Luckowschen Verfahren zur Darstellung schwer löslicher Verbindungen auf elektrolytischem Wege verwendet man als Elektrolyten eine Lösung, die außer dem Salz mit dem gewünschten Säurerest noch ein anderes indifferentes Salz enthält, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine leicht lösliche Verbindung bildet. Will man z. B. Bleichromat herstellen, so elektrolysiert man eine Lösung von Natriumchromat und Natriumchlorat (oder -nitrat, -acetat etc.) zwischen Bleielektroden; es geht jetzt das Blei quantitativ in Lösung und es bildet sich in gewisser Entfernung von der Anode quantitativ ein schöner Niederschlag von Chromgelb, der von der Anode abzurollen scheint, während diese selbst ganz blank bleibt. In reiner Natriumchromatlösung geht keine Spur Blei in Lösung, es bildet sich auch kein Niederschlag in der Flüssigkeit, nur die Elektrode selbst überzieht sich mit einer fest haftenden Schicht unter gleichzeitiger Sauerstoffentwickelung. In reinem Natriumchlorat findet quantitative Lösung des Bleies ohne Niederschlagsbildung statt.

Das passive Verhalten des Bleies bez. anderer Metalle wird also bei derartigen Elektrolysen dadurch bewirkt, daß sich die Metallanode mit einer schwer löslichen, festhaftenden Schicht bedeckt. Man kann die Passivität stets durch Zusatz einer genügenden Menge eines passenden indifferenten Salzes beseitigen, weil dadurch das Haften des Niederschlages an der Anode verhütet wird; die entsprechende schwer lösliche Metallverbindung entsteht dann quantitativ.

Wir haben nun versucht, ähnliche Erscheinungen beim Nickel hervorzurufen. Ist das Nickel in einem bestimmten Elektrolyten passiv, und ist diese Passivität durch die Bildung eines Niederschlages bedingt, so wird man nach den vorstehend geschilderten Versuchen erwarten dürfen, daß durch Zusatz eines Elektrolyten, in dem sich Nickel anodisch quantitativ zu einer löslichen Verbindung löst, auch hier quantitative Lösung bewirkt wird, *aber auch gleichzeitig ein schwer löslicher Nickelniederschlag von der Anode abrollt.*

Nachstehend sind die Resultate einer Reihe von Versuchen mit Mischungen verzeichnet. Die Versuche sind ebenso wie

die früheren in verdünnter Lösung angestellt, weil darin das Luckowsche Phänomen besonders glatt eintritt; wegen weiterer Einzelheiten vergleiche die angezogenen Arbeiten. Die Stromdichte war stets 0,5 Amp. pro Quadratdezimeter. Temperatur, falls nicht besonders erwähnt, Zimmertemperatur.

1. 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 80 Proz. NaCl und 20 Proz. Na_2CO_3 (dem Gewicht nach). Spannung 2,7 Volt. Das Metall ging quantitativ in Lösung; gleichzeitig entstand im Anodenraum ein (nicht näher untersuchter) Niederschlag von Nickelkarbonat, der glatt von der Anode abrollte.

2. 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 90 Proz. NaCl und 10 Proz. KOH. Spannung 1,9 Volt. Das Metall ging quantitativ in Lösung; von der Anode rollte ein Niederschlag von Nickelhydroxyd ab.

3. 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 80 Proz. NaCl und 20 Proz Na_2SO_4. 1,9 Volt Spannung. Das Metall ging quantitativ in Lösung, *ohne daß eine Spur Niederschlag entstand*; die Anode war völlig blank. Das gleiche Resultat erhielten wir bei folgenden Mischungen:

4. 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 20 Proz. NaCl und 80 Proz. $NaNO_3$. Spannung 2,6 Volt.

5. 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 20 Proz. KBr und 80 Proz. $NaNO_3$. Spannung 2,7 Volt.

6. 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 20 Proz. NaCl und 80 Proz. $NaClO_3$. Spannung 3,0 Volt. Bei einer Stromdichte von 5 Amp. pro Quadratdezimeter ist noch keine Sauerstoffentwickelung wahrnehmbar, das Nickel scheint also auch dann noch quantitativ in Lösung zu gehen.

7. 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 95 Proz. Na_2SO_4 und 5 Proz. $(NH_4COO)_2$ bei 80°. Hierbei gingen nicht 100, sondern nur 80 Proz. in Lösung unter gleichzeitiger geringer Gasentwickelung an der Anode; minimale Spuren eines an der Anode festhaftenden Niederschlages bemerkbar; *in der Lösung kein Niederschlag*.

Während die Versuche in Na_2CO_3 und KOH von dem eingenommenen Standpunkt aus die Möglichkeit offen lassen, daß in diesen Elektrolyten die Passivität durch eine schützende feste Anodenschicht hervorgerufen ist, muß diese Annahme

für die anderen Lösungen wohl als ausgeschlossen betrachtet werden. Zu diesem Schluß sind ja auch andere Forscher bei anderen Metallen auf anderem Wege gekommen.[1])

Die Frage, wie die Passivität der Metalle zu erklären ist, ist gerade in letzter Zeit öfters erörtert worden. Wir werden durch die vorliegenden Versuche noch mehr in der Auffassung bestärkt, daß wir es hier häufig nur mit reinen *Phänomenen der Reaktionsgeschwindigkeit* zu tun haben, was schon vor mehreren Jahren der eine von uns ausgesprochen hat.[2]) Wir kennen doch eine ganze Menge von Reaktionen, deren Geschwindigkeit nicht nur durch Änderung der Temperatur, sondern durch Zusatz scheinbar indifferenter Stoffe weitgehend geändert wird; gerade die letzte Zeit hat uns ja viele derartige katalytische Beeinflussungen kennen gelehrt.[3]) Wir wissen ferner, daß außerordentlich viele Reaktionen mit mäßiger Schnelligkeit verlaufen, so daß man ihren Verlauf bequem verfolgen kann. Wäre es da nicht geradezu wunderbar, wenn wir bei den Metallen ausnahmslos finden würden, daß ihre Ionenbildungsgeschwindigkeit stets praktisch unendlich groß ist? Es scheint uns, daß man die Erscheinungen, die man mit dem Namen ‚Passivität' bezeichnet, in den untersuchten Fällen beim Nickel und in analogen (z. B. fehlende anodische Auflösung von Platin in Cyankaliumlösung, worin es nach F. Glasers[4]) Versuchen unter Wasserstoffentwickelung löslich ist) in völlig ungezwungener Weise auf zu geringe Ionenbildungsgeschwindigkeit zurückführen kann, ja, daß die Tatsachen geradezu dazu drängen. Der bei der Elektrolyse an der Anode beobachtete Potentialanstieg und die Sauerstoffentwickelung — denn das Faradaysche Gesetz muß ja natürlich stets erfüllt sein — ist die notwendige Folge einer zu geringen

1) Bemerkt sei, daß Ruer (Zeitschr. f. physik. Chem. **44.** p. 110. 1903) neuerdings für die Annahme einer Oxydschicht plaidiert.

2) M. Le Blanc, Zeitschr. f Elektrochem. **6.** p. 472. 1900. Lehrbuch 3. Aufl. p. 237. 1903.

3) Wir erinnern speziell an die Katalysen in inhomogenen Systemen. Vgl. K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. **36.** p. 173. 1901 und L. Wöhler, Berl. Ber. **36.** p. 3198. 1903. Letzterer fand, daß sich das wasserarme, schwer lösliche Platinoxydul viel schneller in Salzsäure löst, wenn man *Spuren* von Platinchlorür als Katalysator hinzufügt.

4) F. Glaser, Zeitschr. f. Elektrochem. **9.** p. 11. 1903.

Ionenlieferung von seiten des Metalles; letzteres muß ein edleres Verhalten zeigen als es eigentlich seiner Natur (d. h. bei Annahme stets genügender Ionenlieferung) entspricht. Wir sehen nirgends eine Beobachtung, die der gemachten Annahme widerstreitet. Das Vorhandensein von Gasschichten und ähnlichem ist, wie bei jeder Elektrode, auch bei den passiven aufzunehmen, und diese Gasschichten werden sich bei ihnen wie bei den edlen Metallen unter Umständen elektromotorisch betätigen können. Bei den unedlen Metallen in ihrem gewöhnlichen Zustand kommt die Beteiligung der Gasschichten nicht in Betracht. Das Vorhandensein derartiger Gasschichten jedoch als Ursache der Passivität hinzustellen, dazu scheint uns jeder Anhaltspunkt zu fehlen.

Die Zurückführung der Passivität auf mangelnde Ionenbildungsgeschwindigkeit scheint uns insofern einen Gewinn zu bieten, als dieses Phänomen seines eigenartigen Charakters dadurch entkleidet wird, und die Passivität jetzt nur noch einen besonderen, wenn auch merkwürdigen und interessanten Fall in dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten vorstellt.

Wie wir vorher gefunden hatten, wird die Ionenbildungsgeschwindigkeit unter anderem durch Zusatz von Chlor- und Wasserstoffionen erhöht. Es schien uns von Interesse, die Menge festzustellen, welche bei bestimmter Stromdichte nötig ist, um quantitative Lösung des Metalles zu bewirken. Wir fanden, daß eine 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 95 Proz. Na_2SO_4 und 5 Proz. NaCl bei 0,5 Amp. pro Quadratdezimeter Nickel noch quantitativ auflöst, während bei 98,6 Proz. Na_2SO_4 und 1,4 Proz. NaCl nur wenig über 10 Proz. Nickel in Lösung geht.

Man könnte vielleicht der Meinung sein, daß bei länger dauerndem Versuch die Wirksamkeit der Chlorionen in dem Maße, als sich die Lösung an Nickel anreichert, nachläßt. Dies ist jedoch nicht der Fall: Wir elektrolysierten eine 1,5 proz. Lösung, bestehend aus 93 Proz. Na_2SO_4 und 7 Proz. NaCl, also eine Lösung, die in den 60 ccm, die das anodische Diaphragmengefäß faßte, die absolute Menge von nur 0,060 g NaCl (= 0,0037 g Chlorionen bei Annahme völliger Dissociationen) enthielt, so lange, bis der Anodenverlust 0,373 g erreicht hatte, und noch immer löste sich das Nickel quantitativ auf.

Die Kathodenlösung hatte dieselbe Zusammensetzung wie die Anodenlösung und wurde durch Zutropfen von H_2SO_4 neutral gehalten. Besser wäre es gewesen, reine Na_2SO_4-Lösung auf die Kathodenseite zu nehmen, doch lehrt eine leichte Überschlagsrechnung, daß keinesfalls mehr als 0,022 g Chlorionen auf die Anodenseite herübergewandert sind, so daß zum Schluß insgesamt nur 0,059 g Chlorionen auf mindestens 0,31 g Nickelionen in Lösung vorhanden waren, wobei schon in Betracht gezogen ist, daß auch die Nickelionen sich an der Wanderung beteiligt haben. Es kamen also auf zwei Chlorionen mehr als sechs zweiwertige Nickelionen.

Durch diesen Versuch wird die etwaige Annahme, daß die Auflösung des Nickels nur so lange erfolge, als die Bildung einer Doppelverbindung zwischen Chlornatrium und Nickelsalz stattfände, hinfällig.

Zusatz von H_2SO_4 ist viel weniger wirksam als der von Chlorid. Eine Lösung, die 1,5 Proz. Na_2SO_4 und 1 Proz. H_2SO_4 enthält, löst noch nicht ganz 10 Proz. Nickel bei 0,5 Stromdichte; erst bei 2 Proz. H_2SO_4 gehen 100 Proz. in Lösung. Es stimmt dies mit der Beobachtung überein, daß in den Lösungen, in denen das Nickel sich bei der Elektrolyse inaktiv zeigte und infolgedessen der Säuregehalt im Anodenraum stetig stieg, das Nickel trotzdem während der nicht langen Versuchsdauer inaktiv blieb.

Die Potentialmessung einer neuen Nickelanode in $NiSO_4$ gegen eine Kadmiumelektrode ergab denselben Wert wie nach Zusatz von NaCl. Bei so schwacher Stromentnahme scheint also die Bildungsgeschwindigkeit der Ionen auch in reiner Sulfatlösung groß genug zu sein.

Schließlich mögen noch einige Versuche mitgeteilt sein, die einen etwaigen Einfluß von Nichtelektrolyten bei der Elektrolyse feststellen sollten. Zusatz von Zucker (1 Proz. und 10 Proz. zu 1,5 proz. NaCl-Lösung bei Zimmertemperatur, 1 Proz. zu 1,5 proz. Na_2SO_4-Lösung bei Zimmertemperatur und bei 80°) ließ keinen Einfluß erkennen, ebensowenig Zusatz von Aceton (1 Proz. zu 1,5 proz. NaCl- und Na_2SO_4-Lösung bei Zimmertemperatur). Die Stromdichte war stets 0,5 Amp. pro Quadratdezimeter.

Dagegen wurde in einer 1,5 proz. Na_2SO_4-Lösung, die mit 1 Proz. Harnstoff versetzt war, bei Zimmertemperatur 26 Proz. Nickel in Lösung erhalten (anstatt 2 Proz. in reiner Na_2SO_4-Lösung). Möglicherweise kommt der beschleunigende Einfluß etwaigen Zersetzungsprodukten des Harnstoffes zu, die während der Elektrolyse sich bilden.

Anfang August 1903.

(Eingegangen 4. August 1903.)

27. Die spezifische Wärme einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen.

Von **Franz Streintz** in Graz.

Unter den die Elektrizität leitenden Metallverbindungen sind einige dadurch ausgezeichnet, daß ihr Leitvermögen von der Temperatur in hohem Grade beeinflußt wird.[1]) Ist, wie zu erwarten steht, dieser Einfluß durch Umwandlungen bedingt, denen die Verbindung unterworfen ist, dann muß bei den entsprechenden Umwandlungstemperaturen Wärme entwickelt oder gebunden werden, und mit der Änderung der Leitfähigkeit gleichzeitig eine Änderung der spezifischen Wärme vor sich gehen.

Die Schwefelverbindungen von Blei, Quecksilber und Silber verhalten sich besonders auffallend zur Elektrizitätsleitung; sie wurden daher eingehend auf ihre spezifische Wärme untersucht.

Zur Anwendung kam die Mischungsmethode; dabei wurde auf die Verbesserung der Resultate wegen Wärmeaustausch und -verlust die entsprechende Sorgfalt verwendet. Trotzdem bleiben Bestimmungen von Wärmemengen immer noch mit ziemlicher Unsicherheit behaftet und stehen hinter den Methoden zur Ermittelung elektrischer Energiegrößen an Genauigkeit weit zurück. Das wird wohl damit zu begründen sein, daß die Wärme die niedrigste Form der Energie darstellt. Stehen also spezifische Wärme und elektrisches Leitvermögen in einer Beziehung, so wird man sie nur in rohen Umrissen verfolgen können. Ob dieses bescheidene Ziel erreicht worden ist, möge aus folgenden Zeilen beurteilt werden.

Die in pulverförmigem Zustande befindlichen Verbindungen wurden in zylindrische Messingbüchschen von 2 cm Höhe und 3 cm^2 Querschnitt gefüllt. Der Deckel der Büchschen wurde

---

1) F. Streintz, Ann. d. Physik 9. p. 854. 1902.

darauf verlötet, damit ein Eindringen von Wasser verhütet werde. Um bei Temperaturen, die 100° wesentlich überschritten, eine Explosion des Büchschens durch die Ausdehnung der im Pulver enthaltenen Luft hintanzuhalten, erhielt der Deckel ein Kupferröhrchen aufgesetzt, dessen obere Öffnung verlötet wurde, sobald die Temperatur erreicht war, bei der später die Wärmemessung vorgenommen werden sollte. Durch Wägungen wurden die Wasserwerte des verwendeten Lötzinns ermittelt. Die Erhitzung der Büchschen auf 100° erfolgte durch Wasserdampf, auf höhere Temperaturen im elektrischen Ofen. Die Temperatur des Wasserbades wurde mit einem Jenaer Thermometer verfolgt, das direkt in hundertstel Grade geteilt war.

1. *Schwefelblei* (PbS) wurde in den beiden Zuständen als natürlicher Bleiglanz und als amorphes Bleisulfid untersucht.

In PbS sind erforderlich 86,6 Proz. Blei; die chemische Analyse, die ich Hrn. J. Donau verdanke, ergab für den Glanz 85,9, für das amorphe Pulver 85,8 Proz. Blei.

Die Untersuchung des Bleiglanzes selbst erstreckte sich auf einen großen Kristall, auf das durch Zerreiben von Kristallen entstandene feine Pulver, auf Stifte, die unter hohen Drucken aus dem Pulver hergestellt worden waren, und endlich auf die durch Schmelzen der Pulver unter Luftabschluß gewonnenen Klumpen.

Die kleinste spezifische Wärme besaß der *geschmolzene* Bleiglanz; die an einem Klumpen von 36,57 g Masse angestellten Messungen ergaben die gut übereinstimmenden Zahlen 0,0526, 0,0529, 0,0532 als mittlere spezifische Wärme zwischen 15 und 100°. Der Mittelwert beträgt demnach **0,0529.** Wird die Molekularwärme nach dem Joule-Koppschen Gesetze berechnet, so erhält man 11,9, da für Blei 6,4 nach Behn, für Schwefel 5,5 (?) einzusetzen ist. Die beobachtete Molekularwärme ergibt sich unter Berücksichtigung, daß ein Mol PbS aus 239 g besteht, zu 12,6, einem Wert, der den theoretischen nicht erheblich übertrifft. In bezug auf seine Struktur gehört der geschmolzene Bleiglanz wie der natürliche dem regulären System an.

Bleiglanz in *Kristallen* besitzt eine größere spezifische Wärme; die an einem durch fremde Zusätze kaum verun-

reinigten Kristall (Masse 72,87 g) aus Bleiberg in Kärnten vorgenommenen Messungen betrugen in dem gleichen Temperaturintervall 0,0555, 0,0554, 0,0561 und 0,0560, im Mittel also 0,0557. Die Einzelwerte weichen nur wenig voneinander ab; diese Übereinstimmung läßt sich aber nur erzielen, wenn man die Messungen in Zwischenräumen von mehreren Stunden vornimmt, den Kristall sich also „erholen" läßt. Erwärmt man ihn nach der Abkühlung im Wasserbade unmittelbar wieder, so erhält man regelmäßig einen kleineren Wert für die spezifische Wärme. So ergab eine auf die erste Messung unmittelbar folgende 0,0537, eine ebensolche nach der vierten angestellte 0,0540.

In der Form eines feinen *Pulvers* besitzt der Bleiglanz eine noch größere spezifische Wärme, wie aus den nachstehenden Zahlen zu ersehen ist.

Bleiglanzpulver (Masse: 28,42 g).
Mittlere spezifische Wärme zwischen 15 und 100°:

0,0604
0,0601
0,0598
0,0603
0,0602

Mittelwert: **0,0601.**

Mittlere spezifische Wärme zwischen 15° und

110°	0,0686
118°	0,0673
146,7°	0,0684
151°	0,0681
181,5°	0,0699 (0,0658).

Die Zahlen zeigen, daß die spezifische Wärme zwischen 100 und 110° eine sprungweise Änderung erfährt. Es ist also anzunehmen, daß zwischen diesen Temperaturen eine Umwandlung des Bleiglanzes eintritt, die mit einem *Wärmeverbrauch* von 2 cal. für ein Mol PbS verbunden ist. Über die letztgenannte Temperatur hinaus tritt keine bemerkenswerte Zunahme ein. Doch findet man auch hier die Erscheinung einer Nachwirkung. So wurde z. B. der zur Temperatur von 181,5° gehörige zweite in Klammern gesetzte Wert gefunden, indem man auf den ersten Versuch einen zweiten auf

dem Fuße folgen ließ. Diese Nachwirkung trägt natürlich eine gewisse Unsicherheit in die Ergebnisse hinein, da die Bestimmungsmethode nicht danach angetan ist, erkennen zu lassen, wann sich das System wieder erholt hat.

Machen sich schon bei einem losen Pulver Nachwirkungen geltend, so stand zu gewärtigen, daß sie in dicht gepreßten *Stiften* noch mehr hervortreten werden.

Die mit einem Stift aus Bleiglanz, dessen Masse 15,39 g betrug, angestellten Messungen ergaben darum keine gut übereinstimmenden Resultate. So fanden sich für die spezifischen Wärmen zwischen 15 und 100° die Zahlen 0,0650, 0,0628, 0,0690 und 0,0620, im Mittel also **0,0648.** Hervorzuheben ist, daß alle Werte größer sind, als jene des Pulvers. Möglicherweise trägt die Differenz der Hysteresisarbeit Rechnung. Besseren Aufschluß über diese Frage könnten Versuche über die spezifische Wärme feiner Metallpulver (Platinmohr etc.) geben, bei denen die Verhältnisse einfacher liegen dürften.

Die Untersuchung des Stiftes über 100° hinaus war in noch höherem Grade abhängig von der Vorbehandlung, die er erfahren hatte. Ich schlug deshalb ein Verfahren ein, wie es bei der Prüfung von Eisen angewendet und als zyklisches bezeichnet wird.

Auf eine Messung zwischen 15 und 100° folgten solche zwischen 15° und t^0, wobei t ansteigend höhere Werte erhielt bis zu einem Grenzwert; dann wurde t wieder in gleichen Stufen erniedrigt, bis wieder 100° erreicht waren. Nachstehend sind die Ergebnisse verzeichnet.

Zyklus 1.

	↓	↑	↓
15 und 100°	0,0659	0,0639	
15 „ 140°	0,0616	0,0623	
15 „ 180°	0,0588	0,0594	
15 „ 220°	0,0642		0,0629

Zyklus 2.

	↓	↑
15 und 100°	0,0642	0,0680
15 „ 150°	0,0600	0,0582
15 „ 200°	0,0620	

Die spezifische Wärme des Stiftes würde demnach — im Gegensatz zu dem losen Pulver — bei Temperatursteigerung über 100° hinaus zunächst in Abnahme begriffen sein bis zu einem kleinsten Wert, der in der Nähe von 180° gelegen ist, um dann über diese Temperatur hinaus wieder zu wachsen. Das würde also heißen, daß in einem Stift bei Erwärmung

von 100 auf 180° eine Umwandlung eintritt, die unter *Wärmeentwickelung* vor sich geht. Die vier zwischen 15 und 100° angestellten Beobachtungen weichen wieder beträchtlich voneinander ab; ihr Mittelwert ergibt sich zu **0,0655** und steht mit dem früher gefundenen von 0,0648 wohl nur zufällig in guter Übereinstimmung.

Man darf nicht übersehen, daß die spezifische Wärme des Stiftes nach der ersten Erwärmung auf 100° bereits eine Änderung in dem Sinne einer Verringerung dieses Wertes erfahren hat; eine zweite unmittelbar nach der ersten angestellte Beobachtung in demselben Temperaturintervall würde also eine kleinere Zahl geben. Wahrscheinlich macht sich dieser Rückgang auch dann bemerkbar, wenn man die Beobachtung nunmehr in einem größeren Temperaturintervall (15—140° bez. 15—150°) anstellt. Es läßt sich deshalb nicht angeben, mit welchem Anteil eine zwischen 100 und 140° eintretende Umwandlung beteiligt ist. Eine solche tritt aber ein, da das Thermometer im Wasserbade nach Einbringen des auf 180° erhitzten Stiftes in der ersten Minute bis zu einem Maximum ansteigt, um dann zunächst langsam zu fallen. Dabei war Sorge getragen, daß der Stift beim Herumschwenken im Bade die Thermometerkugel nicht etwa berührt hatte. Der Verlauf der Temperatur soll durch ein Beispiel gekennzeichnet werden. In dem Augenblicke, in dem der Stift in das Kalorimetergefäß eingetaucht wurde, betrug die Temperatur des Wassers 15,130°, die Temperatur der Umgebung 19,4°; dann wurde gefunden:

nach 30 Sek.	1 Min.	1 Min. 30 Sek.	2 Min.	2 Min. 30 Sek.
17,180°	17,280°	17,240°	17,235°	17,235°
	3 Min.	3 Min. 30 Sek.	4 Min.	
	17,235°	17,240°	17,245°	

Der Stift hat also von der an die Flüssigkeit bereits abgegebenen Wärme einen Teil wieder für sich verbraucht. Dieser Vorgang steht in Übereinstimmung mit der Abnahme der spezifischen Wärme über 100°.

Die Untersuchung des *amorphen Bleisulfids* ergab zwischen 15 und 100° die gut übereinstimmenden Werte 0,119, 0,116 und 0,117, woraus sich ein Mittelwert von **0,117** ergibt.

Das amorphe Sulfid besitzt mithin unter den untersuchten Modifikationen den größten Energieinhalt, der geschmolzene Bleiglanz den kleinsten. Es wurde gezeigt, daß der geschmolzene Bleiglanz ein sehr guter, das amorphe Sulfid dagegen ein schlechter Leiter der Elektrizität ist. Der natürliche Bleiglanz und die aus dessen Pulver gepreßten Formen stehen in bezug auf ihr Leitvermögen in der Mitte und werden von der Temperatur in hohem Grade beeinflußt. Auch in bezug auf ihre spezifische Wärme halten sie die Mitte zwischen geschmolzener und amorpher Modifikation und sind mit der Temperatur veränderlich. Erwärmt und kühlt man einen Stift wiederholt, so zeigt er, immer wieder bei Zimmertemperatur gemessen, eine fortschreitende Erhöhung seines Leitvermögens bis zu einem Grenzwert. Das Herabsinken der Werte für die spezifische Wärme nach unmittelbar vorangegangener Erwärmung ist wohl gleichfalls als Analogie hierzu anzusehen.

2. *Schwefelquecksilber* (HgS) besteht in zwei durch Farbe und Dichte wesentlich unterschiedenen Modifikationen. Die schwarze durch geringe Dichte ausgezeichnete verhält sich zur Elektrizitätsleitung wie Bleiglanz, der rote Zinnober dagegen ist Nichtleiter. Da die schwarze Modifikation die größere Löslichkeit besitzt und außerdem bei entsprechendem Drucke in die rote unter Volumenverminderung übergeht, so ist man zur Annahme berechtigt, daß sie den größeren Energieinhalt besitzt und daher als die weniger stabile anzusehen ist. Die Bestimmungen der spezifischen Wärmen der Pulver rechtfertigen diese Annahme. Für den kristallinischen Zinnober, dessen Masse 53,89 g betrug, fanden sich innerhalb der Temperaturgrenzen von 15 und 100° die Werte 0,0544, 0,0555, 0,0545, im Mittel also **0,0548**, für das schwarze amorphe Sulfid, dessen Pulver 22,985 g wog, die Einzelwerte 0,1022, 0,1030 und 0,1026, woraus sich ein Mittelwert von **0,1026** ergibt. Der Energieinhalt des schwarzen Sulfids ist also doppelt so groß, als der des roten. Während das Bleisulfid sein bestes Leitvermögen in jener Modifikation besitzt, der die kleinste spezifische Wärme zu eigen ist, verhält es sich beim Quecksilbersulfid umgekehrt.

3. *Schwefelsilber*, Ag_2S. Die Untersuchung erstreckte sich nur auf die amorphe Modifikation im pulverförmigen Zustande.

Die bereits beim Bleiglanz erwähnte Erscheinung einer Verminderung der spezifischen Wärme, wenn das Pulver gleich nach der Abkühlung einer neuerlichen Erwärmung unterworfen wird, zeigte sich auch hier und in noch auffälligerer Weise.

Im nachstehenden sind die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 15 und 100° angegeben, die mit einer Pulvermenge von 16,72 g an verschiedenen Tagen gefunden wurden.

22. Juni	0,0800	25. Juni	0,0794
24. Juni	0,0818		0,0762*
	0,0762*	26. Juni	0,0795
	0,0808		0,0743*
			0,0809

Die mit * bezeichneten Werte beziehen sich auf Versuche, die auf vorangegangene unmittelbar folgten. Läßt man diese Zahlen beiseite und nimmt aus den übrigen das Mittel, so erhält man **0,0804** als mittlere spezifische Wärme zwischen 15 und 100°. Das Joule-Koppsche Gesetz verlangt eine spez. Wärme von 0,0706, wenn man nach Behn für die Atomwärme des Silbers den Wert 6,0 einsetzt. Die Übereinstimmung mit dem Gesetze ist mithin mangelhaft; wahrscheinlich wird sie auch nicht besser, wenn man das amorphe durch das natürliche kristallinische Pulver ersetzt, da auch das elektrische Leitvermögen von der Natur der Modifikation kaum beeinflußt wird.

Die Bestimmungen bei höheren Temperaturen erfolgten in mehrstündigen Zwischenpausen; es ergaben sich folgende Werte:

Temperaturintervall	Spez. Wärme
15 und 138°	0,0814
15 „ 160°	0,0823
15 „ 164°	0,0923
15 „ 171,8°	0,104
15 „ 182°	0,112
15 „ 186°	0,114
15 „ 209,5°	0,118

Aus der Tabelle geht hervor, daß von 100° aufwärts zunächst eine langsame Zunahme der spezifischen Wärme eintritt; zwischen 160 und 170°, wahrscheinlich in unmittelbarer Nähe von 164°, tritt eine sprungweise Änderung in der spezifischen Wärme ein. Diese ist offenbar einer Umwandlung,

die wie bei Bleiglanz unter Wärmebindung vor sich geht, zuzuschreiben. Über 170° findet wieder eine allmähliche Zunahme statt.

Die Untersuchung war bereits beendet, als ich auf eine Arbeit von Bellati und Lussana[1]) aufmerksam wurde, die gleichfalls die Untersuchung der spezifischen Wärme des Schwefelsilbers bei verschiedenen Temperaturen zum Gegenstande hat. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur wird von den beiden Physikern durch die Gleichung $\gamma = 0{,}07177 + 0{,}0000678\,t$ zwischen den Grenzen $t = 7^0$ und $= 175^0$ ausgedrückt. Bei 175° trat eine Umwandlung ein, so daß die mittlere spezifische Wärme zwischen 175 und 220° den Wert 0,0891 annahm. Diese Angaben konnte ich nur Referaten entnehmen, die in verschiedenen deutschen Zeitschriften erschienen sind. Ich konnte keinen Aufschluß darüber erhalten, ob sich die Untersuchung auf das Pulver, auf Kristalle oder auf das geschmolzene Produkt bezog. Der physikalische Zustand spielt aber, wie aus der Untersuchung des Schwefelbleies hervorgeht, eine bedeutsame Rolle.

Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme ist bei Ag_2S größer als bei PbS, Pulver mit Pulver verglichen. Die Zunahme des Leitvermögens ist bei dem ersten Sulfid gleichfalls größer als beim zweiten.

Das Leitvermögen eines Silberglanzstiftes wird durch vorangegangene Erwärmungen gleichfalls erhöht; die spezifische Wärme des Pulvers nach unmittelbar vorangegangener Erwärmung erniedrigt.

Gäbe es Methoden, die Änderung der spezifischen Wärmen von Grad zu Grad ebenso rasch als sicher zu bestimmen, wie Änderungen des Leitvermögens, so ließen sich wohl die Analogien zwischen beiden Eigenschaften viel weiter führen. Vielleicht reicht die Mitteilung aber doch hin, daß man zu einer beiläufigen Vorstellung gelangt, in welcher Weise das elektrische Leitvermögen durch den jeweiligen molekularen Zustand der Verbindung beeinflußt wird.

Graz, Physik. Inst. d. Univ., Juli 1903.

1) M. Bellati u. S. Lussana, Atti del Inst. Ven. (6) 7. p. 1051. 1888/89.

(Eingegangen 6. August 1903.)

28. Periodic Color Distributions in Relation to the Coronas of Cloudy Condensation, with a Revision of Coronas.

By Carl Barus in Providence.

Introduction.

1. *Purpose and plan.* — The growing importance of cosmic dust [1]) in relation to geophysic phenomena, suggested the need of developing a method by which the atmospheric dust contents could be speedily and systematically determined. An appropriate method for this purpose was tested in a number of my earlier papers [2]) which gave promise of being in a measure independent of merely local or accidental dust distributions. It is based on the measurement of the angular apertures of the coronas produced on suddenly cooling moist atmospheric air under definite conditions. Observations of atmospheric nucleation made in this way for about a year show results of considerable interest.

There is some difficulty, however, in reducing these data to absolute values (number of nuclei, n, per cubic centimeter), inasmuch as the coronas obtained with lamplight very frequently pass beyond the ordinary white centered normal type, into the more complex forms corresponding to very small particles. I have therefore been obliged to make an extended study of coronas. [3]) The method pursued consisted in highly nucleating the air stored within a given receiver over water (with adequate provision for continued saturation), and then

1) The pioneering work of Aitken is well known and cited in my earlier papers.

2) Science 16. p. 948. 1902; Physical Review 16. p. 193. 1902: l. c. 17. p. 234. 1903.

3) Phil. Mag. (6) 6. p. 24. 1902; American Journ. of Science (4) 13. p. 81. 1902; l. c. 15. p. 335. 1903; Physical Review l. c.; Smithsonian Contributions to Knowledge, No. 1373. 29. p. 1—186. 903.

withdrawing definite amounts of it by successive partial exhaustion. If the nucleated air is replaced by filtered air free from nuclei, the residual number of nuclei in the receiver must decrease in geometric progression with the number of partial exhaustions. The latter, moreover, produce the sudden cooling by which the coronas are obtained. Let m be the moisture precipitated per cubic centimeter, in any exhaustion, n the number of cloud particles contained, d the diameter of each: then $n = 6m/\pi d^3$. Since for the successive partial exhaustions m is constant, n follows from d, and vice versa.

Two methods are available for the absolute measurement of d. One may determine the apertures of the coronas (so long as these are normal) by a suitable goniometer, or one may find the rate of subsidence of the cloud particles. Both are approximate and limited in scope. Two methods, furthermore are available for measuring the nucleation, n, or at least relations of n. Aitken's dust counter may be applied [work[1]) with this end in view is in progress] or the values of n may be made to decrease geometrically in the way just specified until normal coronas are obtained, for which d follows from aperture. For the last of these methods I have already published data; but in the course of over a years additional experimentation a number of new developments have shown themselves which it is my purpose here to elucidate. In the first place the method formerly used for determining m, gave results much too small. These are corrected in the present paper. In the second place, the coronas were supposed to be observed under adiabatic conditions of temperature; direct experiments in this paper show that the air temperatures during which the coronas are observed arc nearly isothermal. Moerover the new results prove that in addition to the systematic loss of nuclei by exhaustion as thus fully computed, there is an additional loss which has hitherto escaped me. Each exhaustion in fact is accompanied by a definite loss of nuclei, for which reasons must be investigated.

1) Aitken's dust counter may be dispensed with, and the intensity of the nucleator determined by condensation in benzol vapor, in which the coronas are all normal. See Smithsonian Contributions l. c. p. 55 et seq.

Finally I have in this paper used both electric and monochromatic light as a source, as well as the Welsbach mantel employed for practical purposes. Naturally from the introduction of intense violets the coronas become more complicated but it is only in this way that their true nature may be detected.

Tabulated data and descriptions of apparatus, etc., will be omitted in what follows, for lack of room. The latter may

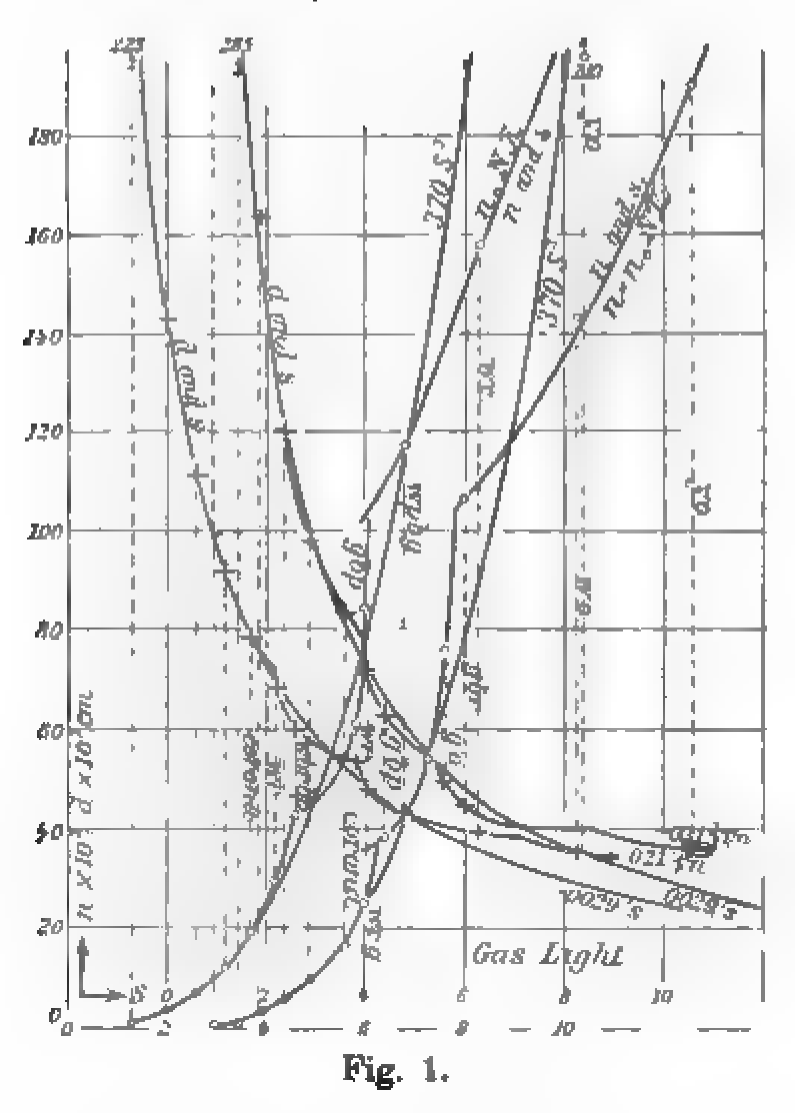


Fig. 1.

be found in my earlier papers. The chief results of the former are given by the accompanying chart. The condensation chamber was 20 cm deep, 26 cm high, 35 cm long and lined with *wet* cloth. The coronas were observed through plate glass. The chamber was placed 85 cm from the goniometer and 250 cm from the source of light and the eye focussed for long distances.

2. *Color distributions.* — In classifying the coronas a statement of the colors of the first two or three annuli counted from

the center will usually suffice. For the case of the electric light the central patch remains white, or at least opalescent.

For convenience in specifying color the following abbreviations will be used throughout: *w* white, *p* purple, *c* crimson, *r* orange-red, *br* brown, *o* orange, *y* yellow, *g* green, *b* blue, *v* violet.

Mixed colors are written together, thus *bg* is blue green, *rv* red violet. A dash denotes an approximation to the color; thus b' is bluish, which has been otherwise indeterminable. A dot denotes a deep or dark color; thus $\dot{b}$ is dark blue. A mere line denotes a color ring too narrow or dark to be recognized. This is the frequent transition from red to green, marked $w\,r\,/\,g$.

Beginning with the most intense nucleation obtainable, i. e. with particles of the least size producible, the following coronas appear in succession, at first filmy and *fleeting*, but eventually brilliant and dense. The numerals attached to the series are arbitrary.

I. . . . $w'\,o'$ . . .

II. $w\,v\,g'$; $b'\,\dot{b}\,r'$; $w'\,g\,\dot{v}$; $w\,y\,v\,bg'$: $w\,y\,o\,v\,g'$; $w\,c\,yg\,v'$.

There is thus an obvious tendency for the colors succeeding white to follow each other in the order of wavelength, as the particles continually increase in diameter. All intermediate gradations are represented. The second cycle is nearly complete, the first can not be obtained except in the opalescent orange tint, unless the steam jet is employed. The second annulus of any corona is apt to vary in width so as to be unequally important.

The next series (III) for successively larger particles is a contraction of the preceding. There is obviously much overlapping. The following types of coronas may be cited. The colors are very brilliant. The second „green“ corona is particularly characteristic, consisting of three broad color bands and the disc is green with the Welsbach lamp.

III. $w\,vp\,\dot{b}\,g'\,r'$; $w\,g\,\dot{b}\,p$; $w\,yo\,(b)\,gb\,\dot{r}$; $w\,r\,(b)\,g\,r'$.

The next series (IV) is a variation of $w\,r'\,b\,g\,r$ approaching the steady normal coronas of the next cycle. The colors are very closely packed together, so that it is difficult to produce

definite types of them at will. Incidentally however the „green" corona $w g' b p$ is obtained particularly with the **Welsbach** lamp, while the red of the first ring changes from y' to $b r'$. $w r' / g$ is frequent.

In succeeding coronas the normal type is practically permanent and the observable variation is merely in diameter.

All apertures, s, will be measured to the *outer* edge of the first ring as the contrast here is always sharp. If φ is the angular radius of the goniometer (arm $R = 30$ cm), $2 \sin \varphi = s / R$.

Method of Reduction.

3. *Constants of the Geometric Progression.* — To determine whether the factor of the geometric progression of successive nucleations, numbered z, was to be computed isothermally or adiabatically, a series of direct temperature measurements was deemed necessary. These were made by aid of a thermocouple of extremely thin wires (0,007 cm in diameter), of copper and german silver. The results (omitted) showed that after the lapse of one minute following the sudden exhaustion the temperature has been regained to within a degree. I have therefore computed the density ratio of nucleation $\varrho / \varrho' = n / n'$, before and after exhaustion as follows.

Since $p = R \varrho \vartheta$ in the usual notation of Boyles law, and $p = P - p'$ where P is the reduced reading of the mercury gauge and p' the vapor pressure of water vapor,

$$\varrho / \varrho' = (P - p) / (P' - p')(1 - \delta \vartheta / \vartheta).$$

The correction $\delta \vartheta / \vartheta$, being by the table $0{,}7 / 293 = 0{,}0024$ or about $^1/_4$ perc., may be neglected (§ 4). Hence

$$y = \varrho' / \varrho = 1 - \delta p / (P - p'),$$

where δp is the pressure difference selected. Thus the relative nucleation N, not corrected for time losses etc., would be

$$N = y^z = 10^{z \log y} \text{ where } y = 0{,}77 \text{ and } N = 10^{-0{,}1135\, z}.$$

4. *Time losses.* — Nuclei apparantly decay spontaneously in the lapse of time, t, and a correction is to be added to N. Since this loss is relatively small in view of the short time intervals occurring in the observations, $n = n_1 \, 10^{\beta (t - t_1)}$, may be assumed for convenience. Hence if n be the nucleation due to a

given corona seen at low pressure or the identical nucleation at atmospheric pressure after filtered air has been added, the next corona after z exhaustions and t minutes will correspond to $n_1 = n\,10^{z \log y + \beta (t - t_0)}$. Thus it is merely necessary to know the relative values of n or the nucleation ratios to find β.

The chief result of this paragraph is the relatively small value of the coefficient ($b = 0{,}002$) of time loss of nuclei. Its effect on the results may therefore be neglected (tested), particularly as the effect is in part compensated by the temperature factor of the preceding paragraph.

5. *Exhaustion losses.* — I shall next consider the independent destruction of nuclei which accompanies each exhaustion. This loss did not appear in my original investigations, probably because the spherical receiver used was not lined with wet cloth.

From what has preceded the relative number of nuclei after z exhaustions is $10^{z \log y}$, whereas in the region of normal coronas the absolute number is certainly very nearly $n' = C s^3$, where C is a known constant. Hence the ratio $r = C s^3 / 10^{z \log y}$ should be constant whereas experiment shows roughly that $r = r_0 (1 - \alpha z)$, α being the coefficient of exhaustion loss and $r_0 = C s_0^3$ the arbitrary initial ratio for $z = 0$. This result is a mere approximation and the phenomenon may be fully explained in terms of *subsidence* of fog. In this case $10^4 R = 9 \sqrt{v}$, where R is the radius of the water particle and v its rate of subsidence. Since $2R = d = 0{,}0032 / s$, approximately, $v = 1{,}78^2 / s^2$, or if v' refers to minutes $v' = 190/s^2$.

The relative loss, l per minute is for a vessel of height h and nucleation n, $l = v/h = 190/h s^2$. If as in the above condensation chamber, the height is $h = 26{,}5$ cm, $l = 7{,}2 / s^2$.

6. *The optic constant. Diameters by diffraction.* — The proportionality of diameter of particle with the inverse aperture may be assumed for normal coronas. The occurrence of periodicity in the higher coronas modifies these simple conditions. It is well known that for a *single* particle, the masterly work of Lommel[1]) has given a complete treatment

1) E. Lommel, Abhandl. d. k. bayr. Akad. d. Wissensch. [2] 15. p. 229. 1884.

of the diffractions in terms of Bessel functions. It is the object of the present paper to indicate the divergences for a group of particles and vanishing diameters.

In meteorological work for a particle of diameter d and for uniformly normal coronas, the equation $\sin\varphi = 1{,}22\,\lambda/d$ is usually assumed, if the angular radius of the corona is φ and the wave length in question, λ. Since in my goniometer $2\sin\varphi = s/R$, where $R = 30$ cm, $ds = a = 73{,}2\,\lambda$.

In view of the theoretical uncertainty of these values in the case of the distribution of particles met with in the above experiments, I have usually relied on the results of direct comparisons with the corona of lycopodium spores where $d_0 = 0{,}0032$ cm. Here $a \doteq d_0\,s_0 = 0{,}0034$ for measurements to the *outer* edge of the first ring.

7. *The optic constant. Diameters from subsidence.* — In my earlier work the condensation chamber was not cloth lined, and the subsidence data quite untrustworthy. In the present cloth lined receiver kept wet on all sides, subsidence data are reasonably satisfactory. The coronas however change character during subsidence and in case of the initial opalescent coronas (Series II, § 2) all coronas vanish into a mere fog before subsidence is even appreciable. Finally the upper plane boundary of the fog which at the outset appears as a sharp horizontal line even 50 cm long, even after 1 or 2 min. becomes more and more vague. Subsidence is here accelerated. Hence it is chiefly for the normal coronas that subsidence data are available, and fortunately it is precisely here that they are wanted.

8. *Summary of optic constants.* — The following series of values of $a = ds$ has been obtained when the measurements of aperture are made to the outer edge of the first ring.

Optically (blue)	$a = 0{,}00344$
From lycopodium ($d_0 = 0{,}0032$)	$a = 0{,}00336$
From subsidence	$a = 0{,}00291$

The latter is decidedly the smaller corresponding closely to optical puce-violet (0,00293). The datum for subsidence will nevertheless be chosen; being simplest in character it is apparantly the most trustworthy. Since $n = (6\,m/\pi\,a^3)\,s^3$, if the

method of Wilson and Thomson[1]) be used for the computation of m the following values in grams per cubic centim. are applicable at the temperatures stated, for the pressure difference $\delta p = 17$ cm.

$\theta =$	10^0	20^0	30^0
$10^6 \times m =$	3,7	4,6	5,7

9. *Resulting equations applied.* — From what has been stated it follows that the first quantity to be found is the initial nucleation, n_0, i. e. the nucleation which obtains when $z = Z$. This depends on incidental conditions such as the intensity of the ionizer, the first corona seen (Z) etc., and is therefore quite arbitrary. In the tables, for instance, $n_4 = n_0$. Hence

$$n_z = n_0\, 10^{(z-4)\log y}(1 - S/s_4^2)(1 - S/s_5^2)(1 - S/s_6^2)\ldots(1 - S/s^2_{(z-1)}),$$

which will be abbreviated

$$n_z = n_0\, 10^{(z-4)\log y} \prod_4^{z-1}(1 - S/s^2).$$

This equation affords in the first place a means of computing S. For in the region of normal coronas n is given by the apertures of the coronas. Thus $S = 2{,}65$. With this value of S, the data $N\Pi(1 - S/s^2)$ may be computed throughout. Then in the region of normal coronas the fundamental constant of the reduction follows as $n_0 = 370\, s^3 / N\Pi(1 - S/s^2)$. With this constant the true value of the nucleation (number of particles per cub. cm) is computed for all coronas as

$$n = n_0\, N\Pi(1 - S/s^2).$$

10. *Remarks on the tables.* — The graphs show four independent series of observations of diameter, d, and nucleation (particles per cub. cm), in terms of the relative aperture $s = 60 \sin \varphi$ where φ is the angular radius. The partial exhaustion is to 17 cm and the standardization is by subsidence, § 8. If standardized by diffraction, the n data would be about 0,6 smaller or the upper "green" corona, for instance showing $n = 98\,000$ would then show $n = 60\,000$ nuclei. The corresponding d effect is much smaller, being $+ 0{,}2$.

---

1) Cf. J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **46.** p. 538. 1898.

The graphs, n in terms of s, give evidence of three cycles. In the second series there are apparantly four cycles, the two lower being distinct. The horizontal position of the cusps is as closely in accord as the measurements justify. The vertical position suffers from the shift and difficulty surrounding the absolute evaluation of n. Throughout their extent, however, the *fundamental similarity* of the graphs is unmistakable, as

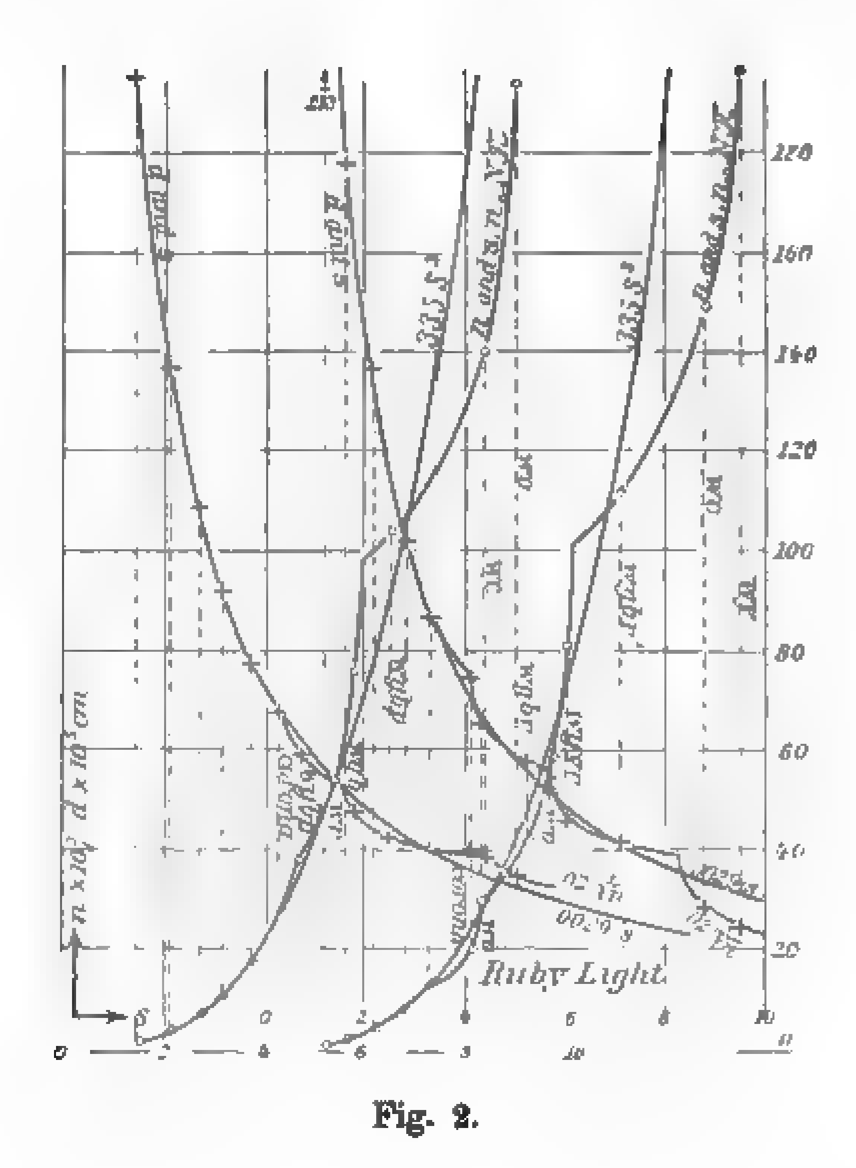


Fig. 2.

is further shown in the corresponding curves for ruby light, since $n' = 6\,m / \pi\, d^3 = (6\,m / \pi\, a^3)\, s^3 = 23\,(s / 10^4\,\lambda)^3$, approximately, the fluctuation of n with λ is obvious; but the feature of the phenomenon is none the less the *occurrence of cyclic variations in the color of the innermost ring.* The correction implied in the last equation would be more than sufficient. The violet coronas are to be depressed as regards n and the red coronas raised in their n values.

11. *Diameters of fog particles.* — Having determined the true values of n, the diameters of fog particles may be computed for each aperture since $d = \sqrt[3]{6\,m/\pi\,n} = 0{,}021\,n^{-1/3}$. The results are plotted in the corresponding graphs. Each of these (d as a function of s) shows the three cycles already determined and the cusps lie at $d = 0{,}0007$ to $0{,}0008$ cm and $d = 0{,}0005$ to $0{,}00055$ cm, or that the intermediate and particularly luminous cycle covers a range corresponding to about ten times the wave lengths of the visible spectrum. But two of the cusps are unmistakably marked, while in other respects the graphs retain the hyperbolic contour, $d\,s =$ const.

Since $n^{-1/3}$ is the cubical volume which contains one fog particle, $d/n^{-1/3}$ is the ratio of the diameter of particles to the distance between particles, constant throughout. The distance between centers is thus about 48 times the diameter of particles for the temperature and pressure conditions prevailing during the exhaustions.

One may note that the diameters found are independent of m; after reduction since the same equation also holds for Z,

$$1/d^3 = (s_0/a)^3\,10^{(z-Z)\log y}\prod_{Z-1}^{z-1}(1 - S/s^2)$$

where s_0 is the aperture of the normal corona numbered Z. Thus d depends on a, y and s and does not therefore differ much from my earlier values except insofar as a and y were differently determined and S not observed.

Finally since $n\,d^3 = 6\,m/\pi =$ const., the relation of n and d are reciprocal and maxima in n thus correspond to minima in d. The curves bear this out. The periods indicated by the cusps in the d curves may be placed in conformity with § 11, and their mean position may be rated at $d = 0{,}00072$, $0{,}00054$, $0{,}00036$ or in the ratio of 4, 3, and 2. In other words they are roughly multiples of the cycle datum 0,00018 cm and throughout large as compared with wave length.

12. *Mono-chromatic light.* — The two independent curves in the chart for ruby light, substantiate the conclusions already drawn. I need merely add that cusps in the positions

$d = 6, 4, 3, 2 \times 0{,}00018$ cm have been recognized. Furthermore $n^{1/3} / d = 50$.

13. *Axial colors.* — Little need be added to my earlier observations (l. c.) on these important accompaniments of the higher coronas (series I and II), except that the white light is colored by the action of more than one particle.

Providence, Brown University, U. S. A., July 1903.

(Eingegangen 11. August 1903.)

29. Der schiefe Wurf im luftleeren Raume als Zentralbewegung.

Von E. Lampe in Berlin.

Nimmt man an, daß die Richtungen aller Schwerebeschleunigungen durch den Mittelpunkt O der Erde gehen, und daß die Größe dieser Beschleunigungen dem Quadrat des Abstandes von O umgekehrt proportional ist, sieht man ferner von der Rotation der Erde um ihre Achse ab, so kann die Bewegung eines unter dem Abgangswinkel α gegen die Horizontalebene mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 geschleuderten (als Punkt betrachteten) Geschosses nach den bekannten Gesetzen der Zentralbewegung unter der Einwirkung einer dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportionalen Kraft behandelt werden. Das im folgenden angegebene Verfahren, das sich nur der Keplerschen Gesetze und der Elemente der analytischen Geometrie bedient, ist von mir vor längerer Zeit im Unterrichte zu dem Zwecke durchgeführt worden, damit die Gesetze der Planetenbewegung an diesem Beispiele veranschaulicht und die Analogien mit den Sätzen der parabolischen Wurfbewegung aufgedeckt würden.

Unter anderem brauchen wir die folgende bekannte Konstruktion des Krümmungsmittelpunktes M für einen Punkt P eines Kegelschnittes. Die Normale des Kegelschnittes in M schneide die Brennpunktsachse in N; das in N auf NP errichtete Lot treffe den nach P von dem Brennpunkte F gezogenen Fahrstrahl in L: dann schneidet das in L auf FP errichtete Lot die Normale NP im Krümmungsmittelpunkte M.

In Fig. 1 sei O der Erdmittelpunkt, A der Abgangspunkt des Geschosses, AB die Anfangsrichtung, daher Winkel $OAB = \alpha + \frac{1}{2}\pi$. Das auf AB in A errichtete Lot AM ist die Normale der Bahnlinie in A; folglich Winkel $MAO = \alpha$. Die Schwerebeschleunigung g in A hat die Richtung AO; ihre in die Normale AM der Bahnlinie fallende Komponente ist

daher $g \cos \alpha$. Die Bahnlinie selbst ist eine Ellipse mit O als Brennpunkt, AB als Tangente in A. Ist nun ϱ der Krümmungsradius der Ellipse in A, so ist die Zentripetalbeschleunigung in A einerseits v_0^2/ϱ, andererseits $g . \cos \alpha$, mithin

$$\varrho = v_0^2 / g \cos \alpha = \varrho_0 / \cos \alpha,$$

wenn zur Abkürzung $v_0^2 / g = \varrho_0$ gesetzt wird.

Man trage $\varrho = AM$ auf die Normale der Bahn in A auf, so ist M der Krümmungsmittelpunkt der Ellipse für A. Aus M fälle man das Lot ML auf OA, aus L das Lot LN auf AM, so ist N ein Punkt der Brennpunktsachse der Ellipse, ON also diese Achse. Macht man noch Winkel $NAF = OAN = \alpha$, so ist F der zweite Brennpunkt der Ellipse, $OA + AF = 2a$ die Länge der großen Achse.

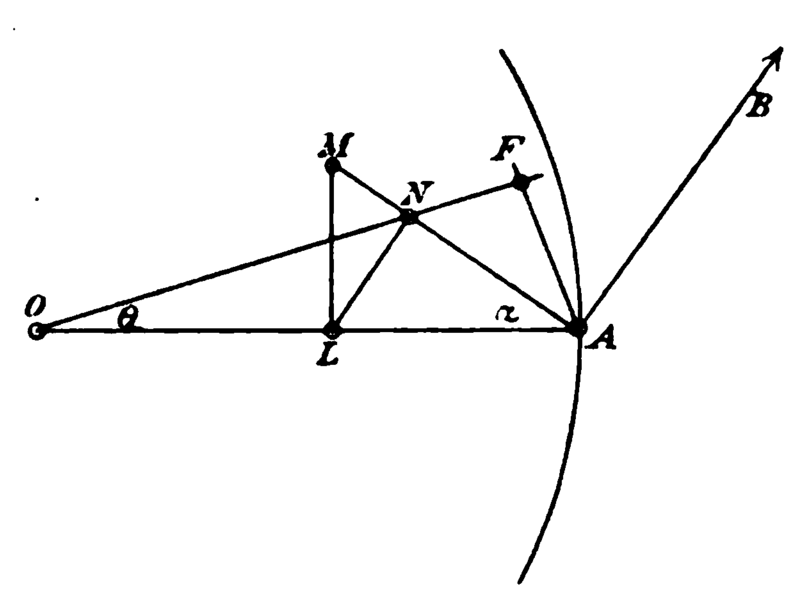


Fig. 1.

Aus der hiermit gefundenen Konstruktion der gesuchten Bahnlinie folgt die Berechnung ihrer Elemente. Man setze noch Winkel $NOA = \theta$. Es war $AM = \varrho = \varrho_0 / \cos \alpha$; also $LA = \varrho_0$, $AN = \varrho_0 \cos \alpha$. Der Winkel θ folgt nun mit Hilfe der Sinusregel aus dem Dreiecke ONA. Setzt man den Erdradius $OA = R$, so ergibt sich

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{tg} \theta = \frac{\varrho_0 \sin \alpha \cos \alpha}{R - \varrho_0 \cos^2 \alpha}.$$

Ebenso erhält man $AF = r$ aus dem Dreiecke OAF:

$$\text{(2)} \qquad r = \frac{\varrho_0 R}{2R - \varrho_0}.$$

Dieser Abstand r ist unabhängig vom Abgangswinkel α. Für eine konstant gehaltene Abgangsgeschwindigkeit v_0 und einen variablen Abgangswinkel α ist also der Ort von F eine Kugelfläche um A als Zentrum mit r als Radius. Der Mittelpunkt der zugehörigen Wurfellipse hälftet OF. Mithin liegen die Mittelpunkte aller Bahnellipsen bei konstanter Anfangsgeschwindigkeit und variablem Abgangswinkel auf einer Kugelfläche

vom Radius $\frac{1}{2} r$ um den Halbierungspunkt von OA als Mittelpunkt.

Die Länge der großen Achse $2a$ ist gleich $OA + AF$; mit Einsetzung von $r = AF$, $2a = R + r$,

$$a = \frac{R^2}{2R - \varrho_0}, \tag{3}$$

also unabhängig von α, d. h. bei konstanter Abgangsgeschwindigkeit v_0 haben alle Bahnellipsen große Achsen von derselben Länge $2a$.

Aus dem Dreiecke OAF folgt $OF : \sin 2\alpha = OA : \sin(2\alpha + \theta)$, oder $OF . \sin(2\alpha + \theta) = R . \sin 2\alpha$. Setzt man $OF . \cos\theta = x$, $OF . \sin\theta = y$, so hat man für den Punkt F die Gleichung:

$$x \sin 2\alpha + y \cos 2\alpha = R \sin 2\alpha,$$

eine leicht zu konstruierende Gerade; auf derselben bewegt sich F, wenn α konstant gehalten wird, v_0 sich ändert.

Bekanntlich ist die Projektion der Normale AN auf den Radiusvektor OA gleich dem halben Parameter p der Ellipse, d. h. $p = AN . \cos\alpha = \varrho_0 \cos^2\alpha = a(1 - \varepsilon^2)$, wenn ε die numerische Exzentrizität ist, also $1 - \varepsilon^2 = \varrho_0 \cos^2\alpha / a$, oder:

$$p = \varrho_0 \cos^2\alpha, \quad \varepsilon = \frac{W}{R}, \text{ wo } W = \sqrt{R^2 - \varrho_0 (2R - \varrho_0) \cos^2\alpha}. \tag{4}$$

Die Gleichung der Bahnellipse in Polarkoordinaten u, θ, bezogen auf O als Pol, OA als Polarachse ist nun endlich:

$$u = \frac{p}{1 - \varepsilon \cos(\varphi - \theta)}. \tag{5}$$

Aufgabe. Gegeben der Abgangspunkt A, der Zielpunkt B, die Anfangsgeschwindigkeit v_0; gesucht die Bahnellipse.

Lösung. Von der Bahnellipse sind bekannt: 1. der Brennpunkt O, 2. der Punkt A, 3. der Punkt B, 4. der Ortskreis für F, 5. die große Achse $2a = R + r$ (Fig. 2). Man beschreibe um O als Mittelpunkt mit $R + r$ als Radius den Kreis, ferner den Kreis um A als Mittelpunkt mit r als Radius. Die Verbindungslinie OB treffe den ersteren Kreis in C, so ist $OC = 2a$. Dann ist BC der Abstand des zweiten Brennpunktes der Ellipse von B. Der Kreis um B als Mittelpunkt mit BC als Radius treffe den Ortskreis für F in den beiden Punkten F_1 und F_2. Die beiden Ellipsen durch A (und B) mit den Brennpunkten O, F_1 und O, F_2 sind die verlangten Wurflinien.

Wenn der Kreis um B mit BC als Radius den Ortskreis für F um A nicht schneidet, so gibt es keine Wurflinie, d. h. der Punkt B ist mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 von A aus nicht erreichbar. Wenn der Kreis um B den Ortskreis um A berührt, so gibt es nur eine einzige Wurfellipse. Der Ort solcher Punkte B_0 liefert die überhaupt noch erreichbaren Punkte. Setzt man den Radius $B_0 C_0$ des um B_0 beschriebenen Kreises gleich r_0, so ist offenbar $B_0 O + B_0 A = R + r - r_0 + r + r_0 = R + 2r$, d. h. die „Sicherheitskurve", außerhalb deren die nicht erreichbaren Punkte liegen, ist die Ellipse mit den Brennpunkten O und A, der großen Halbachse $R + 2r$.

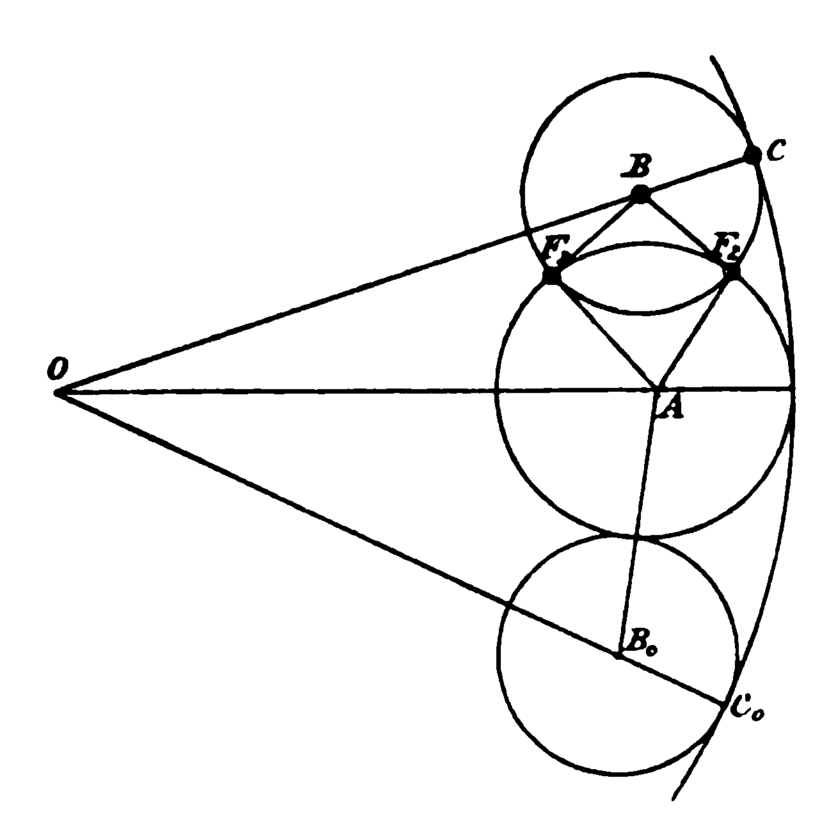


Fig. 2.

Der Scheitel S der Ellipse hälftet das Segment des Fahrstrahles OF zwischen dem Ortskreis von F und dem Kreise vom Radius $2a$ um O. Danach kann der Ort von S ohne Schwierigkeit bestimmt werden; derselbe ist jedoch keine der bekannteren Kurven. Wenn O ins Unendliche rückt, wird der Kreis um O zur Tangente des Ortskreises von F; in diesem Falle geht der Ort von S, wie leicht ersichtlich, in eine Ellipse mit den Halbachsen r und $\frac{1}{2}r$ über (bekannter Satz beim parabolischen Wurf).

Nach dieser synthetischen Betrachtung mag nun auch die analytische Untersuchung folgen.

Die Wurfweite w soll unter der Voraussetzung berechnet werden, daß die Erde eine Kugel vom Radius R ist. Dann ist $w = 2R\theta$, weil die Wurfellipse symmetrisch zu OF in Fig. 1 liegt, also nach (1)

$$w = 2R\theta = 2R \operatorname{arctg} \frac{\varrho_0 \sin\alpha \cos\alpha}{R - \varrho_0 \cos^2\alpha}, \tag{6}$$

oder da man $\operatorname{tg}\theta$ mit θ für kleine Winkel vertauschen darf, angenähert:

(6a) $$w = \frac{2\,R\,\varrho_0 \sin\alpha \cos\alpha}{R - \varrho_0 \cos^2\alpha}.$$

Das Maximum w' von w findet man hiernach für $\cos 2\alpha = \varrho_0 / (2R - \varrho_0)$, und zwar

(6b) $$w' = 2\,R \operatorname{arctg} \frac{\varrho_0}{2\sqrt{R(R-\varrho_0)}},$$

angenähert gleich

$$\frac{R\,\varrho_0}{\sqrt{R(R-\varrho_0)}}.$$

Die Wurfweite w_0 wird bei der Annahme einer parabolischen Wurflinie bekanntlich durch Formel

$$w_0 = v_0^2 \sin 2\alpha / g = \varrho_0 \sin 2\alpha$$

gegeben. Setzt man nach Formel

(6a) $$w = \frac{\varrho_0 \sin 2\alpha}{1 - \varrho_0 \cos^2\alpha / R} = \varrho_0 \sin 2\alpha \left[1 + \frac{\varrho_0 \cos^2\alpha}{R} + \frac{\varrho_0^2 \cos^4\alpha}{R^2} + \ldots\right],$$

so ergibt sich

$$w - w_0 = \varrho_0 \sin 2\alpha \,.\, \frac{\varrho_0 \cos^2\alpha}{R} \left[1 + \frac{\varrho_0 \cos^2\alpha}{R} + \frac{\varrho_0^2 \cos^4\alpha}{R^2} + \ldots\right].$$

Diese Differenz beträgt z. B. für $v_0 = 500$ m, $\alpha = 30^\circ$, $R = 2 . 10^7/\pi$, $g = 9{,}81$ etwa 66,4 m, nämlich $w = 22\,136{,}4$ m, $w_0 = 22\,070$ m. Daß diese Differenz einen solchen Betrag erreicht, liegt jedoch daran, daß bei w_0 die Entfernung auf der Horizontalebene gerechnet ist, während w als die Entfernung auf der gekrümmten Kugelfläche genommen ist. Liegt im ersteren Falle der Aufschlagspunkt h Meter über der Erdoberfläche, so ist $w_0^2 = h(h + 2R)$, also angenähert $h = w_0^2 / 2R$. Das Geschoß treffe die Erdoberfläche x Meter hinter dem Fußpunkte von h, so hat man (alle Bogen als gerade Linien in Rechnung gestellt) $x = h \operatorname{cotg}\alpha = w_0^2 \operatorname{cotg}\alpha / 2R$, oder

$$x = \frac{\varrho_0^2 \sin^2 2\alpha \operatorname{cotg}\alpha}{2R} = \varrho_0^2 \frac{\sin 2\alpha \,.\, \cos^2\alpha}{R},$$

d. h. gleich dem ersten Gliede der Differenz in $w - w_0$. In dem obigen Zahlenbeispiele ist $x = 66{,}26$. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes ist also praktisch die Differenz der berechneten Wurfweiten bei Annahme parabolischer oder elliptischer Bahnlinie zu vernachlässigen. Interessant ist dagegen der im vorangehenden begründete Umstand, daß bei großen Wurfweiten die Krümmung der Erdoberfläche sich merklich macht.

Die Höhe H des Scheitels der Wurfellipse über der Erdoberfläche ist offenbar $a + a\varepsilon - R$. Nun war nach (4):

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{\varrho_0 (2R - \varrho_0)}{R^2} \cos^2 \alpha} - \sqrt{1 - \frac{\varrho_0}{a} \cos^2 \alpha} \text{ [vergl. (3)].}$$

Also

$$H = 2a - \frac{1}{2} \varrho_0 \cos^2 \alpha - \frac{1 \cdot 1}{2 \cdot 4} \frac{\varrho_0^2}{a} \cos^4 \alpha - \ldots - R.$$

Da aber

$$2a - R = \frac{2R^2}{2R - \varrho_0} - R = \frac{R\varrho_0}{2R - \varrho_0} = \frac{1}{2} \varrho_0 \left[1 + \frac{\varrho_0}{2R} \left(\frac{\varrho_0}{2R}\right)^2 + \ldots\right],$$

so kann man H nach Einsetzung des Wertes von a in die Reihe wie folgt schreiben:

$$H = \frac{1}{2} \varrho_0 \sin^2 \alpha + \frac{1}{4} \frac{\varrho_0^2}{R} (1 - \cos^4 \alpha)$$
$$+ \frac{1}{8} \frac{\varrho_0^3}{R^2} (1 + \cos^4 \alpha - 2 \cos^6 \alpha) + \ldots$$
$$= \frac{1}{2} \varrho_0 \sin^2 \alpha \left[1 + \frac{\varrho_0}{2R} (1 + \cos^2 \alpha) \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4} \frac{\varrho_0^2}{R^2} (1 + \cos^2 \alpha + 2 \cos^4 \alpha) + \ldots \right].$$

Beim parabolischen Wurfe ist die Höhe H_0 des Scheitels der Parabel $H_0 = v_0^2 \sin^2 \alpha / 2g = \frac{1}{2} \varrho_0 \sin^2 \alpha$.

In dem obigen Zahlenbeispiel findet man $H = 3196$ m, $H_0 = 3185{,}5$ m, also $H - H_0 = 10{,}5$ m. Da aber H_0 sich auf die Horizontalebene bezieht, so sind beide Zahlen nicht direkt vergleichbar; man hat H_0 noch um ein leicht zu berechnendes Stück zu vergrößern und erhält dann nahezu die gleiche Zahl wie für H.

Die analytische Behandlung der Sicherheitsellipse kann man elementar wie folgt in Angriff nehmen.

Aufgabe. Gegeben die Abgangsgeschwindigkeit v_0, die Polarkoordinaten u und φ des Zielpunktes; den Abgangswinkel α zu berechnen. In die Gleichung (5) der Bahnellipse setze man nach Entwickelung von $\cos(\varphi - \theta)$ die Werte von $\sin\theta$ und $\cos\theta$ nach (1) und von ε nach (4) ein, so folgt:

$$u - u \cdot \frac{W}{R} \left\{ \cos\varphi \cdot \frac{R - \varrho_0 \cos^2 \alpha}{W} + \sin\varphi \cdot \frac{\varrho_0 \sin\alpha \cos\alpha}{W} \right\} = \varrho_0 \cos^2 \alpha,$$

oder aber

$$2 R u (1 - \cos\varphi) + \varrho_0 (u \cos\varphi - R) = \cos 2\alpha . \varrho_0 (R - u\cos\varphi) + \sin 2\alpha . u \varrho_0 \sin\varphi .$$

Um diese Gleichung für α zu lösen, setze man

$$\varrho_0 (R - u\cos\varphi) = k . \sin\psi , \qquad u \varrho_0 \sin\varphi = k . \cos\psi ,$$

so wird

$$k = \varrho_0 \sqrt{R^2 - 2 R u \cos\varphi + u^2}, \qquad \operatorname{tg}\psi = \frac{(R - u\cos\varphi)}{u . \sin\varphi},$$

$$k \sin(2\alpha + \psi) = 2 R u (1 - \cos\varphi) + \varrho_0 (u\cos\varphi - R).$$

Aus dieser letzten Gleichung erhält man zwei spitze Winkel α, solange $\sin(2\alpha + \psi) < 1$, keinen reellen Winkel α, sobald $\sin(2\alpha + \psi) > 1$. Ein einziger Winkel α ergibt sich, falls $\sin(2\alpha + \psi) = 1$. Dann ist

$$\{2 R u (1 - \cos\varphi) + \varrho_0 (u\cos\varphi - R)\}^2 = \varrho_0^2 \{(R - u\cos\varphi)^2 + u \sin^2\varphi\},$$

oder nach einigen Reduktionen unter Fortlassung des Faktors $u(1 - \cos\varphi)$:

$$u = \frac{\dfrac{4 R^2 \varrho_0}{4 R^2 - \varrho_0^2}}{1 - \dfrac{2R - \varrho_0}{2R + \varrho_0} \cos\varphi}. \tag{7}$$

Diese Bedingungsgleichung zwischen den Koordinaten u, φ des Zielpunktes gibt die äußersten mit der Geschwindigkeit v_0 von A aus erreichbaren Treffpunkte. Es ist dieses die Polargleichung der oben konstruierten Sicherheitsellipse. Ihre Schnittpunkte mit der Erdoberfläche ergeben die maximale Wurfweite. Setzt man zu diesem Behufe $u = R$, so findet man

$$\cos\varphi = \frac{4 R^2 - \varrho_0^2 - 4 R \varrho_0}{(2R - \varrho_0)^2}, \qquad 1 - \cos\varphi = \frac{2 \varrho_0^2}{(2R - \varrho_0)^2},$$

$$1 + \cos\varphi = \frac{8 R (R - \varrho_0)}{(2R - \varrho_0)^2}.$$

$$\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \frac{\varrho_0}{2\sqrt{R(R - \varrho_0)}} = \operatorname{tg}\theta ; \qquad \varphi = 2\theta \ \text{(vgl. 6b)}.$$

In diesem Falle ist $\psi = \frac{1}{2}\varphi$, $\sin(2\alpha + \psi) = 1$, $2\alpha + \frac{1}{2}\varphi = 90^0$, $\alpha = 45^0 - \frac{1}{4}\varphi$.

Sucht man den Schnittpunkt der Sicherheitsellipse mit der Tangentialebene der Erdoberfläche in A, so muß man $u = R / \cos\varphi$

setzen; dann wird $\sin\psi = 0$, $\psi = 0$, also $\sin 2\alpha = 1$, $\alpha = 45^\circ$, wie beim parabolischen Wurf.

Liegt überhaupt der Zielpunkt des Wurfes in der Tangentialebene, so folgt aus $u\cos\varphi = R$ für α die Gleichung

$$2Ru(1-\cos\varphi) = u\varrho_0 \sin\varphi \sin 2\alpha, \quad \sin 2\alpha = \frac{2Ru}{\varrho_0}\operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\varphi,$$

also ergänzen sich die beiden Abgangswinkel zu 90°. Der höchste zulässige Wert für $\operatorname{tg}\frac{1}{2}\varphi$ ist $\varrho_0/2R$. Daraus berechnet man die größte Wurfweite in der Tangentialebene $R\operatorname{tg}\varphi = 4R^2\varrho_0/(4R^2-\varrho_0^2)$ = dem halben Parameter p_0 der Sicherheitsellipse. Beim parabolischen Wurfe ist das Maximum der Wurfweite in der Horizontalebene gleich ϱ_0; die Differenz $p_0 - \varrho_0$ ist $\varrho_0^3/(4R^2-\varrho_0^2)$.

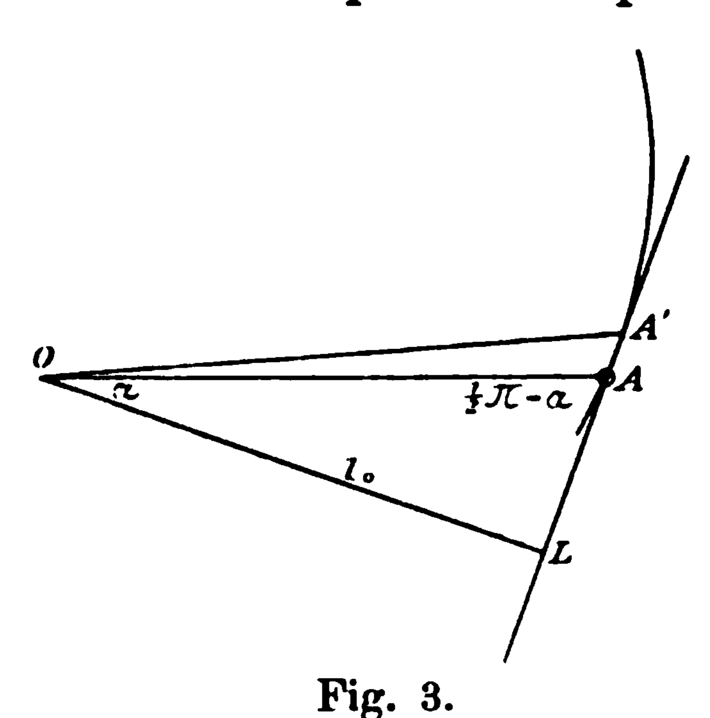


Fig. 3.

Will man die Gleichung der Wurfellipse in die der Wurfparabel überführen, so hat man in (5) kartesische Koordinaten einzusetzen und den Koordinatenanfang nach A zu verlegen. Man erhält für A als Nullpunkt, AO als negative x-Achse:

$$x^2\left\{1-\left(1-\frac{\varrho_0}{R}\cos^2\alpha\right)^2\right\} - \frac{2xy\varrho_0}{R}\left(1-\frac{\varrho_0}{R}\cos^2\alpha\right)\sin\alpha\cos\alpha$$

$$+ y^2\left(1-\frac{\varrho_0\sin^2\alpha\cos^2\alpha}{R^2}\right) + 2x\varrho_0\cos^2\alpha - 2y\varrho_0\sin\alpha\cos\alpha = 0.$$

Setzt man hierin $R = \infty$, so folgt

$$y^2 + 2x\varrho_0\cos^2\alpha - 2y\varrho_0\sin\alpha\cos\alpha = 0,$$

die bekannte Gleichung der Wurfparabel.

Soll man endlich auch die Geschwindigkeit und die Zeit des Wurfes berechnen, so ist der Flächensatz heranzuziehen. Ist in Fig. 3 $AA' = ds$, so ist Sektor $AOA' = \frac{1}{2}l_0\,ds$, wenn $OL = l_0 = R\cos\alpha$ das Lot von A auf die Tangente in A ist. Ferner ist $ds = v_0\,dt$; also, wenn noch c die Sektorengeschwindigkeit ist, Sektor $AOA' = c\,dt = \frac{1}{2}l_0 . v_0\,dt$, $c = \frac{1}{2}R\cos\alpha . v_0$.

Daher für einen vollen Umlauf in der Ellipse mit der Umlaufszeit T:

$$a b \pi = \frac{1}{2} R v_0 \cos\alpha\, T, \qquad T = \frac{2 a b \pi}{R v_0 \cos\alpha}.$$

Nun ist

$$b = a\sqrt{1-\varepsilon^2} = \sqrt{a \varrho_0} \cdot \cos\alpha \quad \text{[vgl. (4)]}.$$

Also

$$T = \frac{2 a^{3/2} \pi}{R\sqrt{g}} = \frac{2 R^2 \pi}{(2R - \varrho_0)^{3/2} \sqrt{g}}$$

unabhängig von α.

Um die Flugzeit t für den in A beginnenden Sektor S zu finden, hat man den Inhalt dieses Sektors in bekannter Weise mit Hilfe der exzentrischen Anomalie v zu finden:

$$\operatorname{tg}\frac{1}{2} v = \sqrt{\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}} \operatorname{tg}\frac{1}{2}\varphi, \qquad S = a\sqrt{1-\varepsilon^2}(v + \varepsilon \sin v).$$

Dann ist $t = T . S / a b \pi$.

Die Geschwindigkeit v in einem Punkte der Bahn findet man aus dem Lote l auf die Tangente des Punktes von O nach der Formel $v l = v_0 l_0$. So gewinnt man unter anderem die Geschwindigkeiten in den beiden Scheiteln angenähert:

$$v' = v_0 \cos\alpha \left(1 - \frac{\varrho_0}{2R}\sin^2\alpha\right), \quad v'' = \frac{2Rg}{v_0 \cos\alpha}\left(1 - \frac{\varrho_0}{2R}\cos^2\alpha\right).$$

(Eingegangen 11. August 1903.)

30. Über elektrische Strömungen in zylindrischen Leitern.

Von **A. V. Bäcklund** in Lund.

Das Folgende wird allein von derartigen elektrischen Strömungen handeln, die, einmal in einem zylindrischen Leiter erregt, sich dort eine längere Zeit erhalten können, wenn der Leiter entweder frei ist, also etwa von trockener Luft umgeben, oder auch mit einer koaxialen zylindrischen Hülle leitenden Charakters versehen ist. Solche Ströme werde ich als Eigenströme des Leiters bezeichnen und mit den folgenden Zeilen besonders versuchen, einen Beitrag zur Erledigung der Frage zu liefern, wie durch äußere magnetische Kräfte die Eigenströme eines Leiters verändert werden.

1. *Eigenströme eines homogenen zylindrischen Leiters, wenn er keiner äußeren magnetischen Kraft ausgesetzt wird.* — Wenn von äußeren magnetischen Kräften abgesehen werden kann, hat man für das Innere eines vollkommenen Leiters die Maxwellschen Gleichungen in der folgenden Form anzuwenden:

$$(1)\quad \begin{cases} \Delta^2 u = 4\pi k\mu \dfrac{\partial u}{\partial t}, \quad \Delta^2 v = 4\pi k\mu \dfrac{\partial v}{\partial t}, \quad \Delta^2 w = 4\pi k\mu \dfrac{\partial w}{\partial t}, \\ \dfrac{\partial u}{\partial x} + \dfrac{\partial v}{\partial y} + \dfrac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Aus den drei ersten dieser Gleichungen leuchtet sofort ein, daß, wenn drei Integrale u, v, w derselben der durch die vierte Gleichung ausgedrückten Bedingung zu einer Zeit genügen, sie dies auch zu jeder folgenden Zeit tun. Denken wir uns jetzt einen homogenen metallischen Leiter zylindrischer Form vorgelegt, und nehmen wir die Zylinderachse zur Z-Achse und ihren einen Endpunkt zum Koordinatenanfang, so finden wir aus den drei ersten jener Gleichungen (1) elektrische Strömungen in den Querschnitten des Leiters durch folgende Ausdrücke ihrer Komponenten u, v, w dargestellt:

$$(2)\begin{cases} u = \sum\limits_{m=0}^{\infty} \sum\limits_{n=0}^{\infty} \sum\limits_{s=1}^{\infty} \sin \frac{m\pi z}{L} e^{-\frac{m^2\pi}{4k\mu L^2}t} R(\varrho_n^{(s)}, r) e^{-\frac{\varrho_n^{(s)}}{4k\pi\mu}t} \\ \qquad (A_{mns} \sin n\psi + B_{mns} \cos\psi), \\ v = \sum \sum \sum \sin \frac{m\pi z}{L} e^{-\frac{m^2\pi}{4k\mu L^2}t} R(\varrho_n^{(s)}, r) e^{-\frac{\varrho_n^{(s)}}{4k\pi\mu}t} \\ \qquad (A'_{mns} \sin n\psi + B'_{mns} \cos n\psi), \\ w = 0. \end{cases}$$

Hierbei sollen wir unter r die Länge des Lotes vom Punkte (x, y, z) auf die Zylinderachse, unter ψ den Winkel dieses Lotes mit der X-Achse und unter L die Länge jener Zylinderachse verstehen. Es wird übrigens R der Differentialgleichung genügen:

$$(3) \qquad \frac{d^2 R}{d\alpha^2} = (n^2 - \varrho_n e^{2\alpha}) R,$$

$e^\alpha = r$, n eine positive ganze Zahl, besonders

$$(4) \qquad \begin{cases} R = r^n \Big(1 - \frac{\varrho_n r^2}{4(n+1)} + \frac{\varrho_n^2 r^4}{4.8(n+1)(n+2)} \\ \qquad - \frac{\varrho_n^3 r^6}{4.8.12(n+1)(n+2)(n+3)} + \ldots \Big), \end{cases}$$

wobei ϱ_n eines der obigen $\varrho_n^{(1)}, \varrho_n^{(2)}, \varrho_n^{(3)}, \ldots$ ist und diese $\varrho_n^{(s)}$ Wurzeln der folgenden Grenzbedingung sind:

$$(5) \qquad \left(\frac{dR}{dr}\right)_{r=a} + \lambda R_a = 0, \quad \lambda > 0,$$

a der Radius eines Querschnittes des Zylinders. Sämmtliche diese Wurzeln werden reell, wegen folgender Relation, die wir aus (3) sofort ableiten:

$$\int_0^a r R(\varrho_n^{(i)}, r) R(\varrho_n^{(k)}, r) dr = 0, \quad i \gtrless k,$$

und daher auch, wegen der wechselnden Zeichen der Glieder von (5), alle $\varrho_n^{(s)}$ positiv. Die Koeffizienten A, B, A', B' in (2) lassen sich bekanntlich, nach den Untersuchungen von Sturm und Liouville[1]), so bestimmen, daß für alle Werte von r zwischen 0 und a

1) Sturm u. Liouville, Journal von Liouville 1. p. 106. 269. 1836.

$$\sum_{s=1}^{\infty} A_{mns} R(\varrho_n^{(s)}, r), \quad \sum_{s=1}^{\infty} B_{mns} R(\varrho_n^{(s)}, r), \text{ etc.}$$

beliebig vorgeschriebene Funktionen von r wiedergeben. Demzufolge können diesen Koeffizienten solche Werte beigelegt werden, daß im ganzen zylindrischen Leiter, seine äußere Begrenzung und seine Achse ausgenommen, jene u und v für $t = 0$ beliebige Werte $f(x, y, z)$ und $\varphi(x, y, z)$ annehmen. Sei nur

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0,$$

so müssen, nach meiner anfangs in dieser Notiz gefällten Bemerkung, die gefundenen Ausdrücke (2) für u, v und w $(=0)$ auch immer für $t > 0$ die vierte der Gleichungen (1) erfüllen. *Besonders einfach wird der Fall:* $A_{m1s} = -B'_{m1s}$, B_{m1s}, A'_{m1s} sowohl als alle übrigen $A, \ldots B'$ Null. *Die Ströme werden dann kreisförmig mit der Z-Achse als gemeinsamer Achse.*

2. *Einfluß einer konstanten, der Z-Achse parallelen magnetischen Kraft.* — Jetzt nehme ich an, daß eine bedeutende magnetische Kraft wirksam ist, die der Z-Achse parallel geht und im ganzen Leiter eine konstante Intensität C aufweist. Nach dem, was ich in meiner Abhandlung: *Über die magnetooptischen Erscheinungen* [1]) auseinandergesetzt habe, geben jetzt die allgemeinen Maxwellschen Gleichungen für einen vollkommenen Leiter statt der obigen (1) die folgenden Formeln:

$$(6)\quad \begin{cases} \Delta^2 u = 4\pi k \mu \dfrac{\partial u}{\partial t} + k \varkappa C \dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial w}{\partial y} - \dfrac{\partial v}{\partial z}\right), \\ \Delta^2 v = 4\pi k \mu \dfrac{\partial v}{\partial t} + k \varkappa C \dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial u}{\partial z} - \dfrac{\partial w}{\partial x}\right), \\ \Delta^2 w = 4\pi k \mu \dfrac{\partial w}{\partial t} + k \varkappa C \dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial v}{\partial x} - \dfrac{\partial u}{\partial y}\right), \end{cases}$$

im Verein mit der jedenfalls geltenden Gleichung:

$$(7)\quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Ferner wissen wir, daß, falls ϱ die Dichtigkeit der freien Elektrizität im Punkte (x, y, z) des Leiters bedeutet:

$$(8)\quad \varrho = \frac{\varkappa C}{4\pi}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right).$$

1) A. V. Bäcklund, Arkiv för Matematik etc., utgifvet af K. Svenska Vetenskapsakademien 1. p. 1. 1903.

Besonders auf drei Schlüsse aus diesen Gleichungen möchte ich hier die Aufmerksamkeit lenken. Erstens gilt, wie vorher, daß irgend drei Integrale der Gleichungen (6), die zur Zeit $t = 0$ die Gleichung (7) befriedigen, dies auch zu jeder folgenden Zeit tun. Zweitens finden wir, daß, wenn zu einer Zeit

$$\varrho = 0, \quad w = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

auch zu jeder folgenden Zeit dieselben Relationen statthaben. Und drittens folgt, daß im letzteren Falle ($\varrho = 0$, $w = 0$ für $t = 0$) die Stromkomponenten u und v durch die folgenden Gleichungen gegeben werden:

$$(1 + k^2 \varkappa^2 C^2) \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 4 \pi k \mu \left(\frac{\partial u}{\partial t} - k \varkappa C \frac{\partial v}{\partial t} \right),$$

$$(1 + k^2 \varkappa^2 C^2) \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = 4 \pi k \mu \left(\frac{\partial v}{\partial t} + k \varkappa C \frac{\partial u}{\partial t} \right),$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0, \qquad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0.$$

Eine Lösung dieser Gleichungen, die der Lösung (2) der Gleichungen (1) am meisten ähnlich ist, finden wir leicht, nämlich durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$(9) \left\{ \begin{aligned} u &= \sum_q \sin q z \, e^{-\frac{q^2}{4 \pi k \mu} t} \left(U_q \cos \frac{q^2 \varkappa C}{4 \pi \mu} t + V_q \sin \frac{q^2 \varkappa C}{4 \pi \mu} t \right), \\ v &= \sum_q \sin q z \, e^{-\frac{q^2}{4 \pi k \mu} t} \left(U_q \sin \frac{q^2 \varkappa C}{4 \pi \mu} t - V_q \cos \frac{q^2 \varkappa C}{4 \pi \mu} t \right), \\ w &= 0, \qquad q = \frac{m \pi}{L}, \end{aligned} \right.$$

die Summierung über alle positiven und ganzen Zahlenwerte von m erstreckt, und U_q, V_q solche Funktionen von x und y darstellend, die sich durch Auflösung einer Funktion von $x + y\sqrt{-1}$ ergeben, also

$$U_q + V_q \sqrt{-1} = F_q (x + y \sqrt{-1}).$$

Hierzu ist noch die für die gekrümmte Fläche des Leiters geltende Bedingung zu erfüllen, die aber bei der Gegenwart der magnetischen Kraft C nicht durch die obige Gleichung (5), sondern eher, wenn das umgebende Mittel keine Einwirkung von jener Kraft erleidet, durch die folgenden Gleichungen auszudrücken ist:

$$\frac{du}{dr} = -\lambda(u + k\varkappa C v),$$

$$\frac{dv}{dr} = -\lambda(v - k\varkappa C u), \quad (r = a),$$

die wir zu der einzigen zusammenziehen können:

$$(10) \quad \frac{d}{dr}(u + v\sqrt{-1}) = -\lambda(1 - k\varkappa C\sqrt{-1})(u + v\sqrt{-1}), \; (r = a),$$

woraus folgt, daß für $r = a$:

$$\frac{z'}{a}\frac{dF_q}{dz'} = \frac{dF_q}{dr} = -\lambda(1 + k\varkappa C\sqrt{-1})F_q, \quad (x + y\sqrt{-1} = z'),$$

und die Koeffizienten von F_q werden demnach komplex. Nur wenn $\lambda = 0$, können wir U_q und V_q durch bloße Konstanten ersetzen. Sonst steht die Z-Achse als Ort singulärer Punkte der Funktionen U und V, die gewiß ohne derartige Singularitäten Null wären. Die erwähnten Ströme (9) setzen daher eine Elektrizitätserregung zur Zeit $t = 0$ der einen oder anderen Art bei der Z-Achse voraus.

3. *Fortsetzung.* — Es waren oben $w = 0$ und $\varrho = 0$. Wenn dagegen zur Zeit $t = 0$ zwar w, aber nicht ϱ verschwindet, so muß schon zu der nächsten Zeit w von Null differieren. Aber immerhin wird dann der Wert von w, *wenn $k\varkappa C$ so klein ist, daß seine zweite Potenz vernachlässigt werden kann*, auch selbst von derselben Größenordnung klein werden, und wir können somit annäherungsweise statt der zwei ersten der Gleichungen (6) die folgenden anwenden:

$$(11) \quad \begin{cases} \Delta^2 u = 4\pi k\mu \dfrac{\partial u}{\partial t} - k\varkappa C \dfrac{\partial^2 v}{\partial z^2}, \\ \Delta^2 v = 4\pi k\mu \dfrac{\partial v}{\partial t} + k\varkappa C \dfrac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \end{cases}$$

deren wir leicht eine Lösung herleiten der Form:

$u =$ Reeller Teil von $(\sin q z\, e^{-\nu t} R(\varrho, r)(A' \sin n\psi + B' \cos n\psi))$,

$v =$ Reeller Teil von $\sqrt{-1}$ und das nämliche Produkt,

wobei

$$q = \frac{m\pi}{L}, \quad 4\pi k\mu\nu = \varrho + q^2(1 + k\varkappa C\sqrt{-1}),$$

R die ebenso bezeichnete Funktion des Abschnittes 1 und ϱ Wurzel der Gleichung (10), d. i. hier

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)_{r=a} = -\lambda(1 + k\varkappa C\sqrt{-1})R_a,$$

also

$$\varrho = \alpha_n + \beta_n\sqrt{-1},$$

α_n, β_n reell und β_n sehr klein. Die erste dieser Größen muß positiv, nämlich Wurzel der Gleichung sein:

$$\left(\frac{d}{dr}R(\alpha_n, r)\right)_{r=a} = -\lambda R(\alpha_n, a).$$

Wenn ferner gesetzt wird

$$R = U + V\sqrt{-1},$$

U, V für reelle r reell, so gelangen wir zur folgenden, der obigen Lösung (2) ganz analogen Lösung gegenwärtiger Aufgabe:

$$(12)\left\{\begin{aligned} u = \quad & \sum\sum\sum \sin\frac{m\pi z}{L}\, e^{-\left(q'^2 + \alpha_n'^{(s)}\right)t} \{(U_{ns}\cos\omega + V_{ns}\sin\omega) \\ & \qquad (A_{mns}\sin n\psi + B_{mns}\cos n\psi) \\ & \qquad + (U_{ns}\sin\omega - V_{ns}\cos\omega) \\ & \qquad (C_{mns}\sin n\psi + D_{mns}\cos n\psi)\}, \\ v = \pm & \sum\sum\sum \sin\frac{m\pi z}{L}\, e^{-\left(q'^2 + \alpha_n'^{(s)}\right)t} \{(U_{ns}\sin\omega - V_{ns}\cos\omega) \\ & \qquad (A_{mns}\sin n\psi + B_{mns}\cos n\psi) \\ & \qquad - (U_{ns}\cos\omega + V_{ns}\sin\omega) \\ & \qquad (C_{mns}\sin n\psi + D_{mns}\cos n\psi)\}, \\ w & \text{ sehr klein wie } k\varkappa C. \end{aligned}\right.$$

Zur Abkürzung haben wir geschrieben q'^2, $\alpha_n'^{(s)}$, $\beta_n'^{(s)}$, ω statt

$$\frac{m^2\pi^2}{4\pi k\mu L^2}, \quad \frac{\alpha_n^{(s)}}{4\pi k\mu}, \quad \frac{\beta_n^{(s)}}{4\pi k\mu}, \quad (\pm q'^2 k\varkappa C + \beta_n'^{(s)})t \text{ bez.}$$

Wenn λ eben so klein ist wie $k\varkappa C$, — wie für einen gut isolierten Leiter eintreffen möchte, — *fallen sowohl alle β' als alle V weg.*

Während also die Ströme des Abschn. 1 aus einfacheren zusammengesetzt sind, die an jeder Stelle ihre Richtungen unverändert bewahren (aber nicht jede für sich allein möglich sind, da sie nicht je für sich der vierten Gleichung (1) genügen), werden dagegen die eben gewonnenen Ströme in gleichförmigen

Drehungen inbegriffen sein von der vom einen zum anderen Strome variierenden Zeitperiode

$$2\pi : (q'^2 k \varkappa C \pm \beta'^{(s)}_n),$$

doch β' verschwindend klein.

4. ***Der Leiter ist von einer Hülle umgeben und keiner bedeutenderen magnetischen Kraft ausgesetzt.*** — Wenn der Leiter von einer Hülle umgeben ist, werden seine Eigenströme von denjenigen der Hülle wesentlich modifiziert, indem beide störend aufeinander einwirken. Es würden sogar im Leiter elektrische Strömungen entstehen können, die wir im Falle, daß der Leiter und seine Hülle zylindrisch sind, und keine bedeutende magnetische Kraft tätig ist, aus den Ergebnissen des Abschn. 1 einfach dadurch ableiten, daß wir in (5), wenn wir diese Gleichung auf die Grenze zwischen dem Leiter und seiner Hülle beziehen, $\lambda = \mu_0 + \mu_1 \sqrt{-1}$, μ_0 und μ_1 reell und positiv, annehmen. Keine der Wurzeln $\varrho^{(s)}_n$ wird jetzt reell, sondern sämtlich werden sie der Form $\alpha^{(s)}_n + \beta^{(s)}_n \sqrt{-1}$, mit allen $\beta^{(s)}_n$ von Null verschieden. Wenn wir daher in $R(4)$ statt ϱ_n die Größe $\alpha_n + \beta_n \sqrt{-1}$ einführen, wodurch wir bekommen

$$R = U_n + V_n \sqrt{-1},$$

U und V reell, so finden wir mit den Bezeichnungen des vorangehenden Abschnittes statt der Ausdrücke (2) für u, v, w die folgenden:

$$(13)\left\{\begin{aligned} u &= \sum\sum\sum \sin\frac{m\pi z}{L}\, e^{-\left(q'^2+\alpha'^{(s)}_n\right)t}\{(U_{ns}\cos\beta'^{(s)}_n t + V_{ns}\sin\beta'^{(s)}_n t) \\ &\qquad\qquad (A_{mns}\sin n\psi + B_{mns}\cos n\psi) \\ &\qquad + (U_{ns}\sin\beta'^{(s)}_n t - V_{ns}\cos\beta'^{(s)}_n t) \\ &\qquad\qquad (A'_{mns}\sin n\psi + B'_{mns}\cos n\psi)\}, \\ v &= \sum\sum\sum \sin\frac{m\pi z}{L}\, e^{-\left(q'^2+\alpha'^{(s)}_n\right)t}\{(U_{ns}\cos\beta'^{(s)}_n t + V_{ns}\sin\beta'^{(s)}_n t) \\ &\qquad\qquad (C_{mns}\sin n\psi + D_{mns}\cos n\psi) \\ &\qquad + (U_{ns}\sin\beta'^{(s)}_n t - V_{ns}\cos\beta'^{(s)}_n t) \\ &\qquad\qquad (C'_{mns}\sin n\psi + D'_{mns}\cos n\psi)\}, \\ w &= 0. \end{aligned}\right.$$

Es werden doch hier $\alpha_n^{(s)} + \beta_n^{(s)}\sqrt{-1}$, $s = 1, 2, \ldots$ die Wurzeln $\varrho_n^{(s)}$ der folgenden Gleichung sein:

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)_a = -(\mu_0 + \mu_1\sqrt{-1})R_a. \tag{14}$$

Sei außerdem noch Folgendes bemerkt. Wenn wir die (konjugierten) Ströme (u', v', w') einführen:

$$(15)\left\{\begin{aligned} u' = -\sum\sum\sum \sin\frac{m\pi z}{L} e^{-\left(q'^2 + \alpha_n'^{(s)}\right)t} \{&(U_{ns}\sin\beta_n'^{(s)}t - V_{ns}\cos\beta_n'^{(s)}t) \\ &(A_{mns}\sin n\psi + B_{mns}\cos n\psi) \\ - &(U_{ns}\cos\beta_n'^{(s)}t + V_{ns}\sin\beta_n'^{(s)}t) \\ &(A'_{mns}\sin n\psi + B'_{mns}\cos n\psi)\}, \end{aligned}\right.$$

etc., so sehen wir aus (14), daß an der Grenze zwischen dem Leiter und seiner Hülle:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = -\mu_0 u + \mu_1 u', \text{ etc.}, \qquad \frac{\partial u'}{\partial r} = -\mu_0 u' - \mu_1 u, \text{ etc.},$$

gerade als wenn für die Strömung (13) die Strömung (15) die Rolle einer von außen kommenden Strömung spielte, und andererseits für diese Strömung jene die entsprechende Bedeutung hätte.

Wenn auch die Hülle völlig leitend ist, gelten für ihre Ströme ebenfalls Gleichungen von der Form (2), aber mit R als allgemeinem Integrale von (3) gleich $c_1 R_1 + c_2 R_2$, c_1 und c_2 komplexe Integrationskonstanten, deren Werte erst durch die Grenzbedingungen der Hülle zu bestimmen sind. Diese Grenzbedingungen lauten, für $r = a' > a$:

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)_{a'} = -\lambda R_{a'}, \qquad \lambda > 0,$$

und für $r = a$:

$$R_a = (V_n - U_n\sqrt{-1})_{r=a}.$$

Aber es müssen für die Hülle immer die Werte von $q'^2 + \alpha_n'$ und β_n' gebraucht werden, die wir oben für den Leiter gefunden hatten, und in R also die daraus fließenden α_n und β_n.

5. *Wie jene elektrischen Oszillationen von einer magnetischen Kraft in mehrere zirkulare Strömungen gespalten werden.* — Aus den Gleichungen (11) der N. 3 folgt fast unmittelbar, wie die Ströme (13) durch das Auftreten einer der Z-Achse parallelen magnetischen Kraft *konstanter* Intensität C verändert werden,

vorausgesetzt, daß sowohl das Quadrat von $k\varkappa C$ wegen seiner Kleinheit, als auch das Produkt von $k\varkappa C$ in erster Potenz mit μ_0 oder μ_1 zu Seiten dieser μ_0 oder μ_1 zu vernachlässigen sind. Für die Hülle des Leiters sei das entsprechende $\varkappa$ Null. Statt der vorangehenden Ausdrücke für u, v, w entspringen nämlich jetzt folgende:

$$(16)\begin{cases} u = \sum\sum\sum \sin\frac{m\pi z}{L} e^{-\left(q'^2 + \alpha_n'^{(s)}\right)t} \{(U_{ns}\cos\omega + V_{ns}\sin\omega) \\ \qquad (A_{mns}\sin n\psi + B_{mns}\cos n\psi) \\ \qquad + (U_{ns}\sin\omega - V_{ns}\cos\omega) \\ \qquad (A'_{mns}\sin n\psi + B'_{mns}\cos n\psi)\}, \\ v = \pm\sum\sum\sum \sin\frac{m\pi z}{L} e^{-\left(q'^2 + \alpha_n'^{(s)}\right)t} \{(U_{ns}\sin\omega - V_{ns}\cos\omega) \\ \qquad (A_{mns}\sin n\psi + B_{mns}\cos n\psi) \\ \qquad - (U_{ns}\cos\omega + V_{ns}\sin\omega) \\ \qquad (A'_{mns}\sin n\psi + B'_{mns}\cos n\psi)\}, \\ w \text{ sehr klein wie } k\varkappa C, \end{cases}$$

$$\omega = (\beta_n'^{(s)} \pm q'^2 k\varkappa C)\,t.$$

Die beiden Zeichen in v gehören bez. mit den gleichen Zeichen in ω zusammen.

Statt der in (13) stehenden Schwingungszahl $\beta_n'^{(s)}$ erscheint folglich jetzt zu beiden Seiten derselben die Reihe von Schwingungszahlen

$$\beta_n'^{(s)} \pm \frac{m^2\pi^2}{L^2}\cdot\frac{\varkappa C}{4\pi\mu}, \quad m = 1, 2, \ldots,$$

wobei zu bemerken ist, erstens, daß jenes Änderungsglied sowohl von n als s unabhängig wird, zweitens, daß zu den verschiedenen, dem doppelten Zeichen dieses Gliedes entsprechenden Paaren einzelner Schwingungen verschiedene A_{mns}, etc. gehören, weshalb diese Schwingungen, in welche die frühere der Periode $2\pi : \beta_n'^{(s)}$ durch den Magnet jetzt gespalten worden ist, sehr verschiedene Intensitäten erreichen.

Die jetzt erörterten Schwingungen werden aus zirkularen Schwingungen gebildet. Letztere existieren nicht isoliert.

(Eingegangen 14. August 1903.)

31. Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit.

Von J. H. van't Hoff in Charlottenburg.

Veranlaßt durch eine Arbeit von Th. W. Richards[1]) über die Beziehung zwischen Änderung der spezifischen Wärme bei einer Umwandlung und dem Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft habe ich den Einfluß der Temperatur auf die Arbeit, welche eine Umwandlung leisten kann (freie Energie) eingehender verfolgt und das Resultat der Rechnung auf die Beziehung von Richards sowohl wie auf Umwandlungserscheinungen im allgemeinen anzuwenden gesucht.

1. Ableitung der Grundgleichung.

Die Beziehung zwischen freier Energie (E in Kalorien), Wärmeentwickelung (Q) und Temperatur gestaltet sich sehr einfach bei den durch eine Umwandlungstemperatur (P) oder Schmelzpunkt charakterisierten Verwandlungen, falls Q als konstant betrachtet wird. Es entsteht dann der Ausdruck:[2])

$$(1) \qquad E = Q\frac{P-T}{P},$$

der die drei fundamentalen Beziehungen in sich enthält:

1. daß beim absoluten Nullpunkt die freie Energie der Wärmeentwickelung gleich ist:

$$(2) \qquad E_0 = Q;$$

2. daß bei der Umwandlungstemperatur dieselbe Null wird:

$$(3) \qquad E_P = 0;$$

3. daß sie sich mit der Temperatur ändert nach dem bekannten Gesetz:

$$(4) \qquad \frac{dE}{dT} = \frac{E-Q}{T}.$$

---

1) Th. W. Richards, Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences p. 293. 1902.

2) Études de dynamique chimique p. 197. Amsterdam 1884.

In dieser vereinfachten Form ist jedoch gerade die von Richards verfolgte Änderung der spezifischen Wärme durch die Umwandlung nicht berücksichtigt oder vielmehr als Null angenommen. Wird dieselbe hinzugezogen und, allgemein, die Verwandlung eines Systems A in ein zweites B betrachtet, welche bei der absoluten Temperatur T unter einer Wärmeentwickelung Q pro Kilogramm vor sich geht, und sind die bez. spezifischen Wärmen S_A und S_B, so ändert sich Q mit der Temperatur nach der Gleichung:

$$dQ = (S_A - S_B)\,dT = S\,dT, \tag{5}$$

worin S die Differenz der spezifischen Wärmen bedeutet. Wird dieselbe als konstant angenommen, so entsteht:

$$Q = Q_0 + S\,T \tag{5a}$$

und bei Einführung in Gleichung (4)

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E - Q_0}{T} - S. \tag{4a}$$

Durch Integration entsteht hieraus:

$$E - Q_0 = A\,T - S\,T\,l\,T,$$

worin A eine Integrationskonstante bedeutet; für $T = 0$ wird das zweite Glied gleich Null, also:

$$E_0 = Q_0,$$

somit:

$$E = E_0 + A\,T - S\,T\,l\,T \tag{4b}$$

und

$$\frac{dE}{dT} = A - S(1 + l\,T), \tag{4c}$$

welche erste Gleichung in vieler Hinsicht mit einer von Lewis[1]) erhaltenen übereinstimmt.

Die physikalische Deutung des Ausdruckes (4b) ist insoweit möglich, daß die freie Energie sich aus drei Teilen zusammensetzt, wovon der erste E_0 die Umwandlungsarbeit bei absolutem Nullpunkt, also die Abnahme der potentiellen Energie bei der Verwandlung unter diesen Umständen bedeutet.

Auch das zweite Glied $A\,T$ erscheint einer Deutung fähig, indem man Verwandlungen betrachtet, bei denen die ganze Arbeitsleistung diesem Glied zuzuschreiben ist. Es sind dies

---

1) G. N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie 32. p. 368. 1900.

Konzentrationsänderungen ohne innere Arbeitsleistung, im einfachsten Falle die Ausdehnung eines verdünnten Gases oder Verdünnung einer entsprechenden Lösung; der Arbeit, welche dann quantitativ aus mitgeteilter Wärme entsteht, entspricht hier:

$$E = AT = 2Tl\frac{C_B}{C_A}$$

pro Kilogrammmolekül, falls C_B und C_A die bez. Konzentrationen sind.

Das dritte Glied $STlT$ hängt wohl mit Änderung der potentiellen Energie unter Einfluß der Temperatur zusammen.

2. Die Beziehung von Richards.

Richards fand, daß, bei Verwandlungen ohne Konzentrationsänderung, wie z. B.:

$$Mg + ZnSO_4 \cdot Aq = Zn + MgSO_4 \cdot Aq,$$

falls die Konzentration der ursprünglichen Zinksulfatlösung mit derjenigen der entstehenden Magnesiumsulfatlösung übereinstimmt, der Temperaturkoeffizient (dE/dT) der elektromotorischen Kraft das umgekehrte Zeichen hat, als die von der Abnahme der Wärmekapazität ($S_A - S_B = S$); daß beide einander anscheinend proportional sind, während entsprechend für $S = 0$, $dE/dT = 0$ und $E = Q$ ist.

Diese Beziehung geht aus (4c) unmittelbar hervor, unter Fortlassung des auf die Konzentrationsänderung sich beziehenden Gliedes A und es entsteht:

$$\frac{dE}{dT} = -S(1 + lT), \tag{4d}$$

der Proportionalitätsfaktor würde für die Beobachtungstemperatur 18° etwa 6,7 betragen, also:

$$\frac{dE}{dT} = -6{,}7\,S.$$

Vergleichen wir damit Richards' Tabelle, worin dE/dT und S in Mayers ausgedrückt sind, dann ist allerdings ein konstantes Verhältnis zwischen beiden nicht vorhanden, was ganz gut davon herrühren kann, daß S als Differenz großer Zahlen erhalten wurde, wie z. B. für $Ni + CuSO_4$:

$$S = S_A - S_B = 14997 - 14966 = 31.$$

Darum sind in der untenstehenden Tabelle die höchsten Werte vorangestellt und dann S und dE/dT summiert:

	S	$\frac{dE}{dT}$	$\sum\frac{dE}{dT} : -\sum S$
$Mg + ZnSO_4$	124	− 623	5
$Mg + CuSO_4$	106	− 620	5,4
$Mg + NiSO_4$	75	− 550	5,9
$Mg + FeSO_4$	65	− 540	6,8
$Zn + FeSO_4$	− 60	76	7,8
$Zn + NiSO_4$	− 50	75	8
$Fe + CuSO_4$	41	− 75	7,5
$Ni + CuSO_4$	31	− 69	7
$Zn + CuSO_4$	− 17	10	7,4
$Fe + NiSO_4$	10	− 3	7,1

Es hat also allen Anschein, daß der Quotient sich um den berechneten Wert 6,7 bewegt.

3. Schmelzung und Umwandlung.

Bei der Schmelzung und ähnlichen, bei bestimmter Temperatur vor sich gehenden Umwandlungserscheinungen läßt sich in den Gleichungen:

$$E = E_0 + AT - STlT$$

und

$$\frac{dE}{dT} = A - S(1 + lT)$$

nicht mehr von vornherein A vernachlässigen, nur wird A eine wesentlich untergeordnete Rolle spielen.

Dies vorausgesetzt, seien die zwei Fälle gesondert betrachtet, worin

$$S > 0 \quad \text{und} \quad S < 0$$

ist. Im ersten Falle wird Q mit der Temperatur linear ansteigen, im zweiten abnehmen (siehe Fig. 1 und 2). Was E anbelangt, so wird für 0^0 dieser Wert gleich Q_0 sein (A in Fig. 1 und 2) und die Anfangsänderung mit der Temperatur:

$$\text{für } S > 0 \quad \left(\frac{dE}{dT}\right)_0 = +\infty,$$

$$\text{für } S < 0 \quad \left(\frac{dE}{dT}\right)_0 = -\infty.$$

Da bei ansteigender Temperatur schließlich:

$$\text{für } S > 0 \quad \frac{dE}{dT} \text{ negativ},$$

$$\text{für } S < 0 \quad \frac{dE}{dT} \text{ positiv}$$

wird, muß dE/dT gleich Null werden, bei einer Temperatur, wobei $E = Q$ ist, und diese Temperatur liegt, entsprechend dem

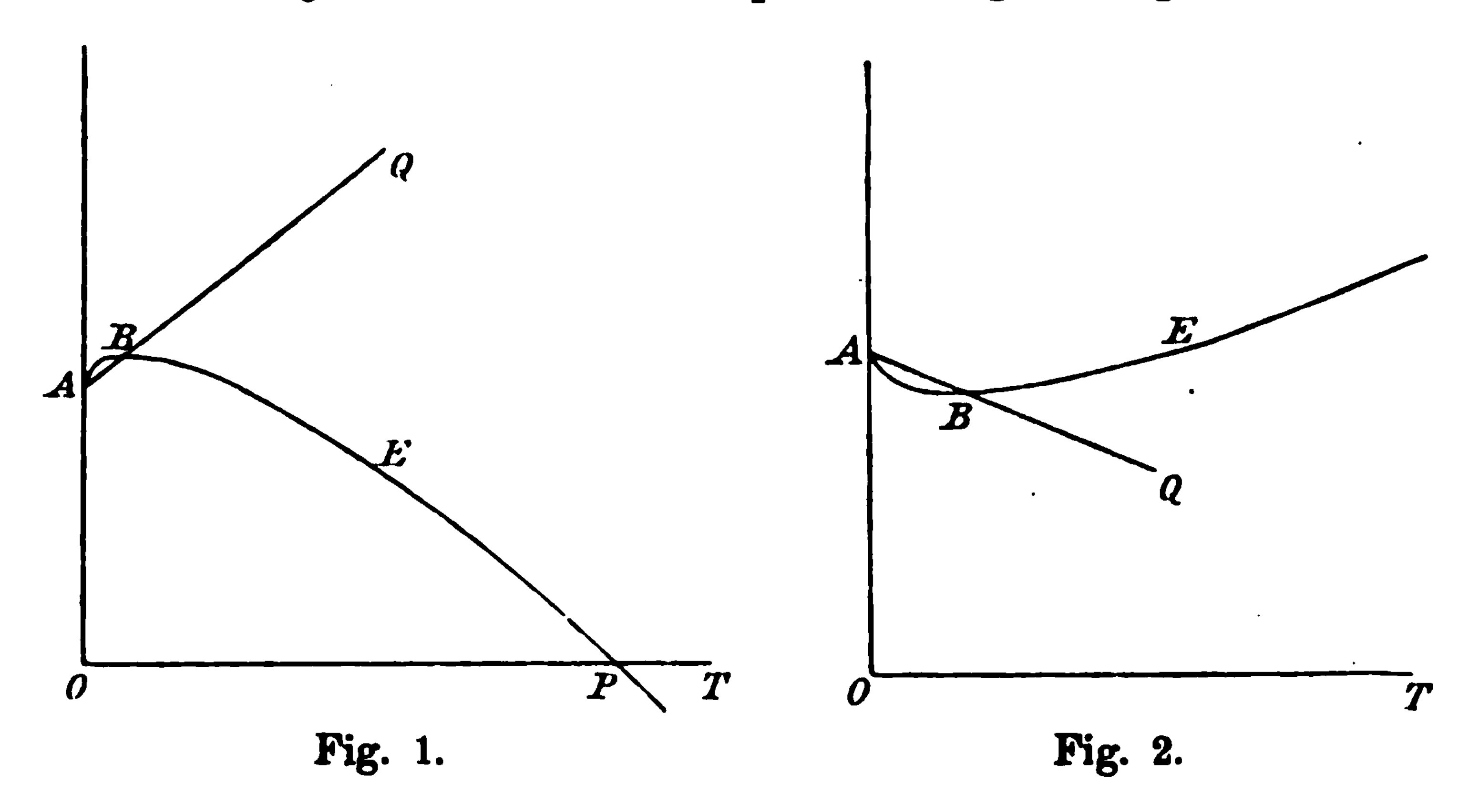


Fig. 1. Fig. 2.

voraussichtlich kleinen Wert von A, ziemlich tief (B in Fig. 1 und 2). Graphisch werden die zwei Fälle durch Fig. 1 und Fig. 2 wiedergegeben (in B hat die Kurve eine horizontale Tangente).

Der erste Fall:

$$S > 0$$

entspricht offenbar den Bedingungen der Umwandlungserscheinung, da hier E schließlich durch Null geht und sein Vorzeichen wechselt (P in Fig. 1). Für diese Erscheinung ist also allgemein:

$$S_A > S_B,$$

d. h. die in höherer Temperatur stabile Form hat die größere spezifische Wärme.

Wenden wir dies zuerst auf die einfachste Form der Umwandlungserscheinung, auf die Schmelzerscheinung an, so ergibt sich die bekannte Tatsache, daß die spezifische Wärme des flüssigen Körpers größer sein muß als diejenige des festen. Wiewohl vielleicht überflüssig, sei dennoch die folgende Zusammenstellung der Daten gegeben:

	S_A (Sp. W. flüssig)	S_B (Sp. W. fest)		S_A (Sp. W. flüssig)	S_B (Sp. W. fest)
Apiol	0,38	0,3	Myristinsäure	0,54	0,45
Benzol	0,43	0,35	Naphtalin	0,44	0,33
Benzoësäure	0,37	0,27	Naphtylamin	0,39	0,38
Betol	0,27	0,22	Natriumnitrat	0,41	0,28
Blei	0,036	0,034	Nitronaphtalin	0,36	0,28
Brom	0,11	0,084	Phenylessigsäure	0,49	0,33
Chlorblei	0,1	0,071	Phosphor	0,2	0,18
α-Crotonsäure	0,52	0,44	Quecksilber	0,034	0,032
Diphenylamin	0,45	0,31	Schwefel	0,24	0,16
p-Dibrombenzol	0,21	0,15	Schwefelsäure	0,085	0,068
Essigsäure	0,48	0,46	Silber	0,075	0,06
Jodblei	0,065	0,03	p-Toluidin	0,6	0,46
Kalium	0,25	0,17	Wasser	1	0,5
Kaliumnitrat	0,33	0,24	Wismut	0,036	0,03
Laurinsäure	0,53	0,46	Zinn	0,064	0,056

Verfolgen wir Q und E für Benzol, mit dem Schmelzpunkt 5° und der latenten Schmelzwärme (Q_{278}) 30,7, so ist:

$$S = S_A - S_B = 0{,}43 - 0{,}35 = 0{,}08 \qquad Q = 8{,}5 + 0{,}08\,T,$$

ferner:

$$E = E_0 + A\,T - 0{,}08\,T\,l\,T = 8{,}5 + A\,T - 0{,}08\,T\,l\,T,$$

worin für

$$T = 278, \qquad E = 0,$$

also

$$A = 0{,}08\,l\,278 - \frac{8{,}5}{278} = 0{,}42\ ^{1)},$$

somit:

$$E = 8{,}5 + 0{,}42\,T - 0{,}08\,T\,l\,T;$$

für

$$\frac{d\,E}{d\,T} = 0 \quad \text{oder} \quad E = Q$$

ist dann

$$0{,}08\,l\,T = 0{,}34, \qquad T = 70.$$

Dieselbe Beziehung, daß die in höherer Temperatur stabile Form die größere spezifische Wärme aufweist, läßt sich auch bei den Umwandlungen allotroper Elemente oder polymorpher

1) A ist im allgemeinen etwa 6 S.

Verbindungen erwarten. Nur ist zu berücksichtigen, daß, indem S klein ausfällt bei kleinen Schmelzwärmen (S ist 0,5 beim Eis, mit einer maximalen Schmelzwärme von 80; 0,02 beim Phosphor mit der minimalen Schmelzwärme 5), bei den hier vorliegenden kleinen Umwandlungswärmen schon eine sehr genaue Bestimmung von S_A und S_B nötig ist, um das richtige Vorzeichen für $S_A - S_B$ zu erhalten.

Für Elemente liegen die folgenden Daten vor:

	S_A		S_B	
Kohlenstoff	0,114	(Graphit bei − 50°)	0,0635	(Diamant bei − 50°)
Kohlenstoff	0,467	(Graphit bei 1000°)	0,459	(Diamant bei 1000°)
Phosphor	0,17—0,2	(gelb)	0,17	(rot)
Schwefel	0,18—0,2	(prismatisch)	0,16	(rhombisch)
Zinn	0,56	(metallisch)	0,55	(grau)

Für polymorphe Verbindungen liegen folgende Daten vor, von denen sich wiederum S_A auf die bei höherer Temperatur stabile Form bezieht:[1])

	S_A	S_B
AgJ	0,0577	0,0544
$Cu_2J_2 . 12 AgJ$	0,058	0,0588
$Cu_2J_2 . 4 AgJ$	0,0702	0,0565
$Cu_2J_2 . 3 AgJ$	0,0726	0,0596
$PbJ_2 . AgJ$	0,0567	0,0475
KNO_3	0,285	0,203
NH_4NO_3(31°)	0,355	0,407
NH_4NO_3(82° 5)	0,426	0,355

Hier liegen also vereinzelt Abweichungen vor, die jedoch näher zu prüfen wären. Sie könnten bei verhältnismäßig kleinen Q-Werten auftreten und würden da das sehr eigentümliche Verhalten zur Folge haben, daß ein Paar Modifikationen zwei Umwandlungstemperaturen hat.

Schließlich läßt sich auch dieselbe Beziehung bei den mehr komplizierten Vorgängen erwarten, wofür jedoch bis jetzt das vorliegende Material sich auf die Scheinschmelzung einiger Salzhydrate bezieht, welche Schmelzung bekanntlich durch Kristallwasserabspaltung bedingt ist. Folgende Daten sind anzuführen:

1) M. Bellati und R. Romagnese, J. B. p. 170. 1884; p. 200. 1885.

	S_A	S_B
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	0,569	0,445 [1]
$CaCl_2.6H_2O$	0,56	0,345 [1]
$Na_2HPO_4.12H_2O$	0,784	0,408 [1]
$H_2SO_4.H_2O$	0,433	0,227 [2]
$CaN_2O_6.4H_2O$	0,519	0,397 [2]

Sie bestätigen durchweg die Regel.

4. Erweiterung des Satzes vom beweglichen Gleichgewicht.

Die Gleichung:

$$E = Q_0 + AT - STlT$$

erlaubt noch eine dritte Anwendung, welche von einer Annahme über die Größe von A unabhängig, dafür aber auch nur qualitativer Natur ist.

Als von mir der sog. Satz vom beweglichen Gleichgewicht hervorgehoben wurde und betont, daß eine Gleichgewichtsverschiebung sich bei Abkühlung immer zu gunsten des unter Wärmeentwickelung entstehenden Systems vollzieht, wies ich auch auf die Konsequenzen hin, daß bei tiefer Temperatur die Gleichgewichte den unter Wärmeentwickelung gebildeten Systemen entsprechen würden; bei hoher Temperatur umgekehrt.

Die erstere Schlußfolgerung ist auch in der obigen Gleichung enthalten, indem E und Q beim absoluten Nullpunkte zusammenfallen und somit dann Q die Reaktionsrichtung beherrscht. Diese Schlußfolgerung ist vollkommen bindend und spricht sich noch bei unserer gewöhnlichen (ziemlich niedrigen) Temperatur aus in der vielfachen Gültigkeit der Thomsen-Berthelotschen Regel, daß die Reaktionen im Sinne der Wärmeentwickelung vor sich gehen.

Die Verschiebung der Gleichgewichtslage bei hohen Temperaturen in umgekehrtem Sinne ist jedoch, nach der obigen Gleichung, nicht nur an das Zeichen der Wärmeentwickelung gebunden, sondern auch daran, daß S einen positiven Wert hat, und so werden bei hoher Temperatur nur diejenigen Reak-

---

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, p. 45. 1903.

2) E. C. Pickering, Beiblätter 16, p. 511. 1892.

tionen im Sinne der Wärmeabsorption erfolgen, bei welchen die spezifische Wärme der gebildeten Produkte die größere ist.

Diese weitere Bedingung erklärt eine ganze Gruppe von sonst befremdenden Tatsachen. Überblickt man nämlich die sog. Dissoziationen, d. h. die bei hoher Temperatur im umgekehrten Sinne sich vollziehenden Reaktionen, so sind es durchaus nicht allgemein diejenigen, welche sich unter Wärmeabsorption vollziehen, wiewohl dies offenbar eine Bedingung ist. Vielmehr sind es diejenigen Umwandlungen, die man als ein Zerfallen bezeichnen kann, und wobei, entsprechend der vermehrten Molekülzahl, auch die spezifische Wärme ansteigt. Das war auch die alte empirische Auffassung, wogegen allerdings einige Beispiele, die Bildung des Acetylens, Schwefelkohlenstoffs, Tellurwasserstoffs usw. sich anführen ließen. Durch den neuen Zusatz, welcher sich auf eine notwendige Zunahme der spezifischen Wärme bezieht, scheint sich nun die Voraussagung mit den Tatsachen vollständig zu decken.

(Eingegangen 18. August 1903.)

32. On some Problems in the Distribution of a Gas.

By George W. Walker in Cambridge.

1. Introductory.

My object in the present paper is to give the complete solutions of some differential equations which occur in this subject. I shall further indicate the kind of problem to which these solutions may be applied. The application to any particular case will then involve merely the determination of the arbitrary constants of integration for the special circumstances of the case.

The question of the distribution of a gas under its own gravitational attraction is of great importance in astronomy. The distribution of free negatively charged particles (corpuscles) in an electrical field, is also an important question. We shall find that both questions depend on the solution of the same type of differential equation.

First. The distribution of a gas at constant temperature at rest under its own gravitation.

Let p be the pressure and ϱ the density at any point. Further let χ be the gravitational potential. Then the components of force in the directions x, y, z are

$$(1) \qquad (X, Y, Z) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial x}, \frac{\partial \chi}{\partial y}, \frac{\partial \chi}{\partial z}\right).$$

Let us assume that the ordinary gaseous law holds so that $p = \varrho / h$ where h is a constant which is inversely proportional to the absolute temperature. Then the equations of hydrostatic equilibrium may be written

$$(2) \qquad \left(\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}, \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial y}, \frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial x}, \frac{\partial \chi}{\partial y}, \frac{\partial \chi}{\partial z}\right),$$

or

$$(3) \qquad \left(\frac{1}{h}\frac{\partial \lg \varrho}{\partial x}, \frac{1}{h}\frac{\partial \lg \varrho}{\partial y}, \frac{1}{h}\frac{\partial \lg \varrho}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial x}, \frac{\partial \chi}{\partial y}, \frac{\partial \chi}{\partial z}\right).$$

Hence by integration we obtain

$$\varrho = \varrho_0 \, \varepsilon^{+h\chi} \tag{4}$$

where ϱ_0 is the density where $\chi = 0$. We must also have Poissons' equation

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2} = -4\pi\gamma\varrho, \tag{5}$$

where γ is the gravitation constant.
Hence substituting from (4) we get

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2} = -4\pi\gamma\varrho_0 \varepsilon^{h\chi}. \tag{6}$$

The Kinetic Theory of Gases leads to the same equation provided the number of particles is sufficiently great. Equation (6) will thus be fundamental in the theory of a distribution of meteorites.

Second. The equilibrium distribution of a large number of free negatively electrified particles (corpuscles) under the influence of an electrostatic field.

Let p be the pressure, and ϱ the mass density then $p = \varrho / h$ as Professor Drude[1]) has shown.

Further let $-e$ be the charge (negative) and m the mass of a particle, and V the electrostatic potential.

The components of electrical force are given by

$$(X, Y, Z) = \left(-\frac{\partial V}{\partial x}, \; -\frac{\partial V}{\partial y}, \; -\frac{\partial V}{\partial z}\right).$$

Hence the equations of hydrostatic equilibrium are

$$\left\{\frac{1}{h}\frac{\partial \lg \varrho}{\partial x}, \; \frac{1}{h}\frac{\partial \lg \varrho}{\partial y}, \; \frac{1}{h}\frac{\partial \lg \varrho}{\partial z}\right\} = \frac{e}{m}\left\{\frac{\partial V}{\partial x}, \; \frac{\partial V}{\partial y}, \; \frac{\partial V}{\partial z}\right\}. \tag{7}$$

Therefore by integration we get

$$\varrho = \varrho_0 \, \varepsilon^{\frac{e}{m} h V}. \tag{8}$$

Now the electrical density is $(-e\varrho / m)$. Thus Poissons' equation is

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 4\pi \frac{e}{m} \varrho = 4\pi \frac{e}{m} \varrho_0 \, \varepsilon^{\frac{e}{m} h V}. \tag{9}$$

This equation is fundamentally the same as (6).

1) P. Drude. Ann. d. Phy. I. p. 572. 1900.

In a former paper[1]) I applied this equation to the question of striations in a vacuum discharge tube. The equation has recently assumed a new interest on account of Richardson's[2]) experiments on the corpuscles given off by hot conductors. In his paper Richardson considers the problem of the distribution of the negative corpuscles in the vicinity of a hot charged conductor which is an infinite plane. The solution which he gives is not however the most general.

2. The equation for one dimension.

If we take x as the independent variable, equation (6) takes the form

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} = -4\pi\gamma\varrho_0\varepsilon^{h\chi}. \tag{10}$$

It may readily be verified that the general solution is

$$\varepsilon^{-h\chi} = \frac{\pi\varrho_0\gamma h}{2A^2}\{\varepsilon^{Ax+\alpha} + \varepsilon^{-Ax-\alpha}\}^2 \tag{11}$$

or

$$\varrho = \varrho_0\varepsilon^{+h\chi} = \frac{A^2}{2\pi\gamma h}\cdot\frac{1}{\cosh^2(Ax+\alpha)} \tag{12}$$

where A and α are arbitrary constants (cosh is the hyperbolic cosine).

The gravitational problem in one dimension has little practical interest, so that I pass to the electrical problem.

Equation (9) takes the form

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 4\pi\frac{e}{m}\varrho_0\varepsilon^{-\frac{e}{m}hV}. \tag{13}$$

The complete solution is

$$\varrho = \varrho_0\varepsilon^{-\frac{e}{m}hV} = -\frac{A^2m^2}{2\pi e^2h}\cdot\frac{1}{\cosh^2(Ax+\alpha)}. \tag{14}$$

The matter density must be always positive. Hence we must take new constants so that

$$A = \sqrt{-1}\,B \qquad \alpha = \sqrt{-1}\,\beta$$

and the solution then takes the form

$$\varrho_0\varepsilon^{-\frac{e}{m}hV} = \frac{B^2m^2}{2\pi e^2h}\;\frac{1}{\cos^2(Bx+\beta)} \tag{15}$$

---

1) Phil. Mag. 1900.

2) O. W. Richardson. Phil. Trans. A. 201. p. 497. 1903.

and the potential is given by

$$V = \frac{m}{e h} \lg \frac{B^2 m^2}{2 \pi e^2 h \varrho_0} - \frac{2 m}{e h} \lg \cos (B x + \beta). \tag{16}$$

The solution may be applied to the distribution between two parallel infinite plates, kept at the same temperature, but at different potentials.

The three arbitrary constants of integration ϱ_0, β and B may be determined from the given potentials of the two plates, and the pressure at some point.

It is to be observed that the supposition $p = \varrho / h$ involves the possibility of infinite density. In practice this cannot occur and the solution must break down if $\cos (B x + \beta)$ vanishes anywhere in the range.

3. The equation in two dimensions.

The equation (6) takes the form

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} = - 4 \pi \gamma \varrho_0 \varepsilon^{h \chi}. \tag{17}$$

Let ψ be the general solution of

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0 \tag{18}$$

that is

$$\psi = F_1 (x + i y) + F_2 (x - i y). \tag{19}$$

where F_1 and F_2 are arbitrary functional forms.

Then it is easily verified that the solution of (17) is

$$\varepsilon^{- h \chi} = - \frac{2 \pi \varrho_0 \gamma h \psi^2}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2} \tag{20}$$

By giving ψ various forms we get a variety of possible distributions. The case of circular symmetry is of considerable interest.

Take

$$\psi = A (x + i y)^n + B (x + i y)^{-n} \tag{21}$$

where A, B and n are arbitrary constants. Further let $\omega^2 = x^2 + y^2$ and $\tan \theta = y / x$.

Then we find that (20) becomes

$$\varepsilon^{- h \chi} = \frac{\pi \varrho_0 \gamma h \omega^2 \{A \omega^n + B \omega^{-n}\}^2}{2 n^2 A B} \tag{22}$$

or

$$\varrho = \varrho_0 \, \varepsilon^{h\chi} = \frac{2 n^2 \omega^{2(n-1)}}{\pi \gamma h \left\{ \frac{A^{1/2}}{B^{1/2}} \omega^{2n} + \frac{B^{1/2}}{A^{1/2}} \right\}^2} \tag{23}$$

Since the solution involves two arbitrary constants n and A/B it is the most general solution for cylindrical symmetry.

Since the density must always be real and positive. $A^{1/2}/B^{1/2}$ must be real and n must be real. The symmetry of (22) shows that we need only consider positive values of n.

There are three cases:

1st If n is < 1 the density is infinite at the origin and is everywhere else finite,

2nd if n is $= 1$ the density is finite at the origin and finite everywhere else, vanishing at infinity,

3rd if n is > 1 the density is zero at the origin, rising to a finite maximum as ω increases and then diminishing to zero as ω increases to infinity.

The last case seems to me of particular interest in astronomy.

The total quantity of matter between two planes at unit distance apart and perpendicular to the axis of symmetry is

$$= \int_0^\infty 2 \pi \omega \, d\omega \, \varrho_0 \, \varepsilon^{h\chi}$$

$$= \frac{4 n^2 A B}{h \gamma} \int_0^\infty \frac{\omega^{(2n-1)} \, d\omega}{(A \omega^{2n} + B)^2}$$

$$= \frac{2n}{h\gamma}$$

and is thus finite.

The solution (23) may also be applied to a mass of gas outside a solid circular cylindrical core.

In the electrical case equation (9) takes the form

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 4 \pi \varrho_0 \frac{e}{m} \varepsilon^{\frac{eh}{m} V} \tag{24}$$

and so the complete solution takes the form

$$\varepsilon^{-\frac{eh}{m} V} = 2 \pi \varrho_0 \frac{e^2 h}{m^2} \frac{\psi^2}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2} \tag{25}$$

where $\psi = F_1(x + iy) + F_2(x - iy)$.

In the case of circular symmetry we obtain

$$(26) \qquad \varrho_0\, \varepsilon^{\frac{eh}{m} V} = -\frac{2\, n^2}{\pi \frac{e^2}{m^2} h} \frac{\omega^{2(n-1)}}{\left\{\frac{A^{1/2}}{B^{1/2}} \omega^{2n} + \frac{A^{1/2}}{B^{1/2}}\right\}^2}.$$

In order to obtain a real positive matter density we may take

(First.) $A^{1/2} / B^{1/2}$ purely imaginary and $= i\mu$.

Then we have

$$(27) \qquad \varrho_0\, \varepsilon^{\frac{eh}{m} V} = \frac{2\, n^2}{\pi \frac{e^2}{m^2} h} \frac{\omega^{2(n-1)}}{\left\{\mu\, \omega^{2n} - \frac{1}{\mu}\right\}^2}.$$

The solution is invalid at the point $\omega = 1 / \mu^{1/K}$, but it may be applied to the distribution between two cylindrical circular conductors at the same temperature and at different potentials provided the point $\omega = 1 / \mu^{1/K}$ does not lie between the two cylinders.

(Second.) We may take $n = i n'$ and

$$\frac{A^{1/2}}{B^{1/2}} = \varepsilon^{i\alpha}$$

and the solution then takes the form

$$(28) \qquad \varrho_0\, \varepsilon^{\frac{eh}{m} V} = \frac{1}{2} \frac{n'^2}{\pi \frac{e^2}{m^2} h} \frac{\omega^2}{\{\cos(n' \lg \omega + \alpha)\}^2}.$$

4. Solution in the case of a steady electrical current between two parallel conducting planes at the same temperature and at different potentials.

Let us take the axis of x perpendicular to the plates, and let μ be the average velocity of the particles in the direction of the axis of x at any point x.

The dynamical equation is

$$(29) \qquad u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{e}{m} \frac{\partial V}{\partial x}$$

and the equation of continuity is

$$(30) \qquad \frac{\partial u \varrho}{\partial x} = 0$$

and the equation for V is

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 4\pi \frac{e}{m} \varrho. \tag{31}$$

Integrating (30) we obtain

$$\varrho u = A \tag{32}$$

where A is an arbitrary constant.

Integrating (29) we obtain

$$\frac{1}{2} u^2 = -\frac{1}{h} \lg \varrho + \frac{e}{m} V + C \tag{33}$$

where C is an arbitrary constant.

Substituting in (31) we get

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left\{ \frac{1}{2} \frac{A^2}{\varrho^2} + \frac{1}{h} \lg \varrho \right\} = 4\pi \frac{e^2}{m^2} \varrho. \tag{34}$$

Let

$$f = \frac{1}{2} \frac{A^2}{\varrho^2} + \frac{1}{h} \lg \varrho.$$

Then

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \left\{ \frac{1}{\varrho h} - \frac{A^2}{\varrho^3} \right\} \frac{\partial \varrho}{\partial x}. \tag{35}$$

Now (34) becomes

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 4\pi \frac{e^2}{m^2} \varrho. \tag{36}$$

Hence multiply by $\partial f / \partial x$ and integrate. We get

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 &= B + 4\pi \frac{e^2}{m^2} \int \left\{ \frac{1}{h} - \frac{A^2}{\varrho^2} \right\} d\varrho \\ &= B + 4\pi \frac{e^2}{m^2} \left\{ \frac{\varrho}{h} + \frac{A^2}{\varrho} \right\} \end{aligned} \right. \tag{37}$$

where B is an arbitrary constant.

Using (35) we obtain

$$\left\{ \frac{1}{\varrho h} - \frac{A^2}{\varrho^3} \right\} \frac{\partial \varrho}{\partial x} = \left\{ 2B + \frac{8\pi e^2}{m^2} \left(\frac{\varrho}{h} + \frac{A^2}{\varrho} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{38}$$

and hence

$$x + \alpha = \int \frac{\left\{ \frac{1}{h} - \frac{A^2}{\varrho^2} \right\} d\varrho}{\left[\varrho \left\{ 2B\varrho + \frac{8\pi e^2}{m^2 h} (\varrho^2 + A^2) \right\} \right]^{1/2}} \tag{39}$$

where α is an arbitrary constant.

The integral is reducible by means of elliptic functions. Let

$$\varrho = \frac{\mu}{\operatorname{sn}^2(v, k)} \tag{40}$$

in the usual notation for elliptic functions, where μ is a constant. v, a new variable, is the argument of the function and k is the modulus.

We find that (39) takes the form

$$x + \alpha = -\frac{2}{\sqrt{\frac{8\pi e^2}{m^2 h}}} \int \left\{ \frac{1}{h} - \frac{k^4}{A^2} \operatorname{sn}^4 v \right\} d v \tag{41}$$

where the modulus is given by

$$k^2 = -1 - \frac{B m^2 h}{4\pi e^2}$$

and $\mu = A^2/k^2$.

Hence we get

$$\left\{ \begin{aligned} & x + \alpha = -\frac{2}{h\sqrt{\frac{8\pi e^2}{m^2 h}}} v \\ & -\frac{k^2}{A^2} \frac{2}{\sqrt{\frac{8\pi e^2}{m^2 h}}} \left\{ \frac{1}{3} \operatorname{sn} v \operatorname{cn} v \operatorname{dn} v - \frac{2+k^2}{3k^2} v + \frac{2(1+k^2)}{3k^2} E v \right\} \end{aligned} \right. \tag{42}$$

where $E(v)$ is the second elliptic integral given by

$$E(v) = \int_0^v dn^2 v \, d v.$$

The equations (33), (40) and (42) give the complete solution. Whether the modulus thus determined is real and less than unity depends on B, but in any case the transformation to a real modulus less than unity can always be effected by recognized methods in the theory of elliptic functions.

We have thus obtained the solution of an important question in the theory of the electrical discharge between two conductors, and the solution may be tested experimentally, although no doubt the numerical labour of applying the solution would be very considerable.

5. The equilibrium distribution between two parallel conducting planes at different potentials and at different temperatures.

We can solve this question when the temperature varies in any specified manner between the two planes.

Let

$$p = c \varrho \theta \tag{43}$$

where θ is the temperature at any point and c is a constant.

The hydrostatic equation is

$$\frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{e}{m} \frac{\partial V}{\partial x}, \tag{44}$$

we also have

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 4 \pi \varrho \frac{e}{m}. \tag{45}$$

Differentiating (44) and using (43) we get

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial x} c \varrho \theta = 4 \pi \frac{e^2}{m^2} \varrho \tag{46}$$

or

$$c \theta \frac{\partial}{\partial x} c \theta \frac{\partial}{\partial x} \lg c \varrho \theta = 4 \pi \frac{e^2}{m^2} c \theta \varrho. \tag{47}$$

Hence putting

$$c \varrho \theta = \varepsilon^{\chi}$$

and supposing that θ is a specified function of x, let us take a new variable ξ so that

$$\xi = \int \frac{\partial x}{c \theta}$$

then we obtain

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2} = 4 \pi \frac{e^2}{m^2} \varepsilon^{\chi} \tag{48}$$

and this is the one dimensional equation already considered.

6. Conclusion.

I have spent some time on the equations (6) and (9) in three dimensions, but with small success. I have only obtained a particular solution even in the case of spherical symmetry.

Equation (6) takes the form

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \chi}{\partial r} = -4 \pi \gamma \varrho_0 \varepsilon^{h \chi} \tag{49}$$

and equation (9) takes the form

(50) $$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial V}{\partial r} = 4\pi \frac{e}{m} \varrho_0 \varepsilon^{\frac{e}{m} h V}.$$

A particular solution of (49) is

(51) $$\varepsilon^{h\chi} = \frac{1}{2\pi\gamma\varrho_0 h r^2}$$

and of (50)

(52) $$\varepsilon^{\frac{e}{m} h V} = -\frac{1}{2\pi \frac{e^2}{m^2} \varrho_0 h r^2}.$$

Equation (51) may be of some limited value, but (52) is quite meaningless.

The solutions in the case of one and two dimensions may be of some practical value, and it is with this hope that I venture to offer them.

(Eingegangen 21. August 1903.)

33. Über die sogenannte absolute Bewegung.

Von C. Neumann in Leipzig.

---

1. Allgemeine Betrachtungen.

Die von Galilei und Newton begründete, und sodann namentlich von Lagrange und Laplace weiter ausgebildete Theorie der analytischen Mechanik nötigt uns, alle Teile des Universums auf *ein und dasselbe* rechtwinklige Achsensystem zu beziehen. Es beruht nämlich diese Theorie auf den bekannten Differential-Gleichungen:

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = X, \qquad m\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = Y, \qquad m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = Z;$$

und bei Anwendung dieser Differential-Gleichungen sind wir (falls nicht einander ganz widersprechende Resultate zum Vorschein kommen sollen) *schlechterdings gezwungen*, die Bewegungen aller überhaupt vorhandenen Massenpunkte auf *ein und dasselbe* rechtwinklige Achsensystem zu beziehen, welches etwa kurzweg mit *Alpha* bezeichnet werden mag.

Allerdings ist dabei eine gewisse Ausnahme zu verzeichnen. Man kann nämlich, falls es beliebt, neben dem Systeme *Alpha*, auch ein *anderes* rechtwinkliges Achsensystem *Beta* benutzen. Nur muß dieses letztere alsdann im Raume des Systemes Alpha entweder festliegen, oder wenigstens in diesem Raume eine nur translatorische Bewegung von konstanter Geschwindigkeit besitzen.

Das System Alpha pflegt man ein *ruhendes* oder *absolut ruhendes* zu nennen. Und demgemäß pflegt man Ortsbestimmungen, Geschwindigkeiten und Bewegungen, die auf dieses System Alpha sich beziehen, als *absolute* zu bezeichnen. Selbstverständlich sind das alles nur Epitheta ornantia, nämlich Worte ohne Inhalt. In der Tat könnte man, falls es beliebt, diese Epitheta ganz fallen lassen, und etwa kurzweg vom *Systeme Alpha* sprechen. Alsdann hätte man z. B. die *absoluten Bewegungen* als *Alphabewegungen* zu bezeichnen etc. — Doch

würden derartige Neuerungsvorschläge keinerlei Aussicht auf Erfolg haben, und — im Interesse der Kontinuität der Entwicklung der mathematischen Sprache — auch gar nicht einmal empfehlenswert sein.

Das System Alpha repräsentiert offenbar, weil alle Bewegungen auf dasselbe zu beziehen sind, eine gewisse indirekte Verknüpfung zwischen allen im ganzen Universum stattfindenden Prozessen, und involviert also, — kann man sagen, — ein ebenso rätselhaftes wie kompliziertes Universalgesetz.

Von hervorragenden Physikern und Philosophen, namentlich z. B. von E. Mach, ist das System Alpha beanstandet worden. Und in der Tat muß man zugeben, daß die auf dieses System Alpha sich stützende analytische Mechanik eigentlich eine *recht wunderbare* Theorie ist. Viel angenehmer würde es jedenfalls sein, eine Theorie zu besitzen, bei der das System Alpha überflüssig wäre, und bei welcher man — unter Vermeidung eines solchen *metaphysischen* Elementes — nur allein von dem *physisch* Gegebenen ausgeht.

Das System Alpha kann *nicht* in starrer Verbindung mit den Fixsternen gedacht werden, weil diese ihre relative Lage zueinander von Augenblick zu Augenblick ändern. *Wo befindet sich nun aber das System Alpha? Welche Mittel haben wir zu seiner näheren Bestimmung?* Es liegt in der Natur der Dinge, daß man diese Frage nur mit Hilfe der Theorie, und auch in der Theorie nur *a posteriori* zu beantworten vermag.

Zu ihrer Beantwortung könnte man etwa hinweisen auf die Laplacesche invariable Ebene. Denkt man sich nämlich die Theorie der Bewegung *unseres Planetensystemes* entwickelt auf Grund des noch ganz unbekannten Achsensystemes Alpha und unter Anwendung des Newtonschen Gravitationsgesetzes, so wird man sicher sein können, daß die Richtung der in solcher Weise für unser Planetensystem sich ergebenden Laplaceschen Ebene *invariabel* ist in bezug auf jenes unbekannte System Alpha; wodurch alsdann für die Lage des Systemes Alpha ein gewisser Anhalt gewonnen sein würde. Allerdings involviert diese Methode die Voraussetzung, daß die Bewegung unseres Planetensystemes von seiten der Fixsterne nicht merklich beeinflußt werde. Eine solche Voraussetzung aber wird berechtigt sein, sobald man dem Newtonschen

Gravitationsgesetz für *sehr große Entfernungen* eine gewisse Modifikation zuerteilt, wie solche schon von Laplace[1]), dann in neuerer Zeit von Seeliger[2]) und endlich in etwas anderer Form auch von mir (in meinem Werke: Über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen, Leipzig, 1896) in Vorschlag gebracht worden ist.[3])

Etwas ausführlicher würde die gestellte Frage — jedoch ebenfalls unter Voraussetzung der soeben genannten Modifikation des Newtonschen Gesetzes — folgendermaßen zu beantworten sein:

Man ziehe von der Sonne S zwei Linien nach irgend zwei Fixsternen F und G. Die relative Lage des noch unbekannten Achsensystemes Alpha in bezug auf diese beiden Linien SF und SG wird abhängig sein von sechs Argumenten, die ihrerseits unbekannte Funktionen der Zeit sind. Und es handelt sich alsdann also um die nähere Bestimmung dieser sechs unbekannten Zeitfunktionen.

Denkt man sich zuvörderst die Theorie der Bewegung unseres Planetensystems entwickelt auf Grund des Achsensystemes Alpha und unter Anwendung des (modifizierten) Newtonschen Gesetzes, so kommen hierbei jene sechs Zeitfunktionen offenbar gar nicht in Betracht, so daß also die Resultate der Theorie *von jenen sechs Zeitfunktionen ganz unabhängig* sein werden.

Diese theoretischen Resultate sind nun aber zu vergleichen mit den Beobachtungen. Letztere können von Hause aus etwa bezogen gedacht werden auf die beiden Linien SF und SG, sind alsdann aber zu übersetzen in den Raum des Systemes Alpha, und werden, nach Ausführung dieser Übersetzung, *mit*

1) Laplace, Mécanique céleste. Tome V, Livre XVI, Chap. IV.

2) Seeliger, Astron. Nachr. Nr. 3273 (1895).

3) Anschaulicher werden die Dinge, wenn man gleichzeitig *zwei* Planetensysteme in Betracht zieht, an ganz verschiedenen Stellen des Weltraums, und von solcher Lage, daß jedes derselben von den umgebenden Fixsternen, bei Zugrundelegung des (modifizierten) Newtonschen Gravitationsgesetzes, keinen merklichen Einfluß erleidet. Alsdann nämlich wird die Theorie für jedes dieser beiden Planetensysteme eine gewisse Laplacesche Ebene liefern, und die Richtungen dieser beiden Ebenen werden in bezug auf das System Alpha invariabel, mithin auch *zueinander* invariabel sein.

jenen sechs Zeitfunktionen behaftet sein. Vergleicht man also diese Beobachtungsresultate mit den Resultaten der Theorie, so wird man zu Formeln gelangen, die ebenfalls mit jenen sechs Zeitfunktionen behaftet sind. Und alsdann würde es sich nun schließlich darum handeln, jene sechs Zeitfunktionen derart einzurichten, daß die in Rede stehenden Formeln möglichst genau erfüllt sind, u. s. w.[1])

Ich habe mich hier in Gebiete hineingewagt, die mir verhältnismäßig fern liegen. Die Astronomen von Fach dürften meine Auseinandersetzungen, namentlich in praktischer Beziehung, bedeutend besser und vollständiger zu gestalten imstande sein. Im wesentlichen aber werden sie, wie ich hoffe, mit meinen Auseinandersetzungen einverstanden sein.

§ 2. Historische Notizen.

Das Achsensystem Alpha ist von mir in meiner Antritts-Vorlesung[2]) kurzweg als ein *starrer Körper Alpha* bezeichnet worden, was leider zu Mißverständnissen Veranlassung gegeben hat. Wenn ich damals einer solchen Ausdrucksweise mich bediente, so geschah das namentlich mit Rücksicht auf meine damaligen Zuhörer, unter denen verhältnismäßig nur *wenige* Mathematiker sich befanden.

Kaum bedarf es der Bemerkung, daß meine damalige Vorlesung in voller Übereinstimmung sich befindet mit Lagrange und Laplace. So z. B. spricht Lagrange in seinem berühmten Werk[3]) von der Eulerschen Mechanik von 1736, und fährt sodann fort:

Man habe seit einiger Zeit die Eulerschen Formeln fast ganz fallen lassen, weil man eine einfachere Methode entdeckt habe. Diese einfachere Methode bestehe darin: „*à rapporter le*

---

1) Selbstverständlich wird man in solcher Weise die sechs Zeitfunktionen und das System Alpha nicht vollständig bestimmen können. Vielmehr wird man nur die *Gesamtheit* des Systemes Alpha und der zugehörigen Systeme Beta (von denen zu Anfang die Rede war) zu ermitteln imstande sein. Aber man wird alsdann aus dieser Gesamtheit *irgend eines* herausgreifen, und dasselbe speziell als das System Alpha ansehen dürfen.

2) Über die Prinzipien der Galilei-Newtonschen Theorie, Leipzig, bei Teubner, 1870.

3) Lagrange, Mécanique analytique. Tome I. Part. II. Sect. I. Nr. 3.

mouvement du corps, et les forces qui le sollicitent, à des directions fixes dans l'espace." (1788.)

Und Laplace beginnt das erste Kapitel des ersten Buches seiner Mécanique céleste mit folgenden Worten:

„*Un corps nous paraît se mouvoir, lorsqu'il change de situation par rapport à un système de corps que nous jugeons en repos; mais, comme tous les corps, ceux même qui nous semblent jouir du repos le plus absolu, peuvent être en mouvement, on imagine un espace sans bornes, immobile et pénétrable à la matière*[1]*: c'est aux parties de cet espace réel ou idéal que nous rapportons par la pensée la position des corps, et nous les concevons en mouvement lorq'ils répondent successivement à divers lieux de l'espace.*" (1799.)

Wären mir diese Aussprüche von Lagrange und Laplace damals beim Druck meiner Vorlesung (von 1870) bekannt gewesen, so würde ich schon damals nicht unterlassen haben, auf dieselben aufmerksam zu machen. Denkt man sich nämlich den Laplaceschen *espace immobile* an die Spitze der ganzen Betrachtung gestellt, so werden jene Lagrangeschen *directions fixes*, und ebenso auch die drei Achsen meines *Systemes Alpha* dadurch charakterisiert sein, daß sie *festliegen* in jenem Laplaceschen espace immobile.

Bei dieser Gelegenheit mag mir gestattet sein, von neuem einzugehen auf eine gewisse in jener Vorlesung (von 1870) von mir angestellte Betrachtung. Die betreffende Stelle (Seite 27) lautet etwa folgendermaßen:

Man denke sich einen rotierenden, aus flüssiger Materie bestehenden Himmelskörper R, der (infolge der durch die Rotation erzeugten Zentrifugalkräfte) die Gestalt eines abgeplatteten Ellipsoides besitzt. Alsdann kann in dem Zustande dieses Körpers R durch ein plötzliches Verschwinden aller übrigen Himmelskörper nichts geändert werden. Seine Rotationsbewegung und seine abgeplattete Gestalt werden also, trotz des Verschwindens der übrigen Himmelskörper, ungeändert fortbestehen. Hieraus geht deutlich hervor, daß man die Be-

1) Wenn Laplace hier von einem unbeweglichen und für die (ponderable) Materie *penetrablen* Raume spricht, so erinnert das unwillkürlich an die heutzutage bei vielen Physikern vorhandene *Vorstellung des unbeweglichen Äthers.*

wegung eines Körpers als etwas *Absolutes,* und nicht als etwas *bloss Relatives* anzusehen hat; oder (genauer ausgedrückt), daß man die Bewegung eines Körpers zu definieren hat als seine Lagenveränderung im Laplaceschen *espace immobile,* nicht aber als seine Lagenveränderung in bezug auf irgend welchen andern Körper.

Hier habe ich nun derjenigen Einwände zu gedenken, welche von E. Mach in seiner Mechanik[1]) gegen meine Auseinandersetzungen erhoben sind. Diese Einwände des berühmten Physikers und Philosophen richten sich teils im allgemeinen gegen den Begriff und die Definition der *absoluten Bewegung,* teils aber auch speziell gegen meine *Betrachtung über den Körper R,* bei welcher „die Methode des Gedankenexperimentes" von mir in gar zu freier Weise gehandhabt worden wäre.

In *erster* Beziehung habe ich von neuem hervorzuheben, daß ich in betreff der Definition der absoluten Bewegung in voller Übereinstimmung mich befinde mit Lagrange und Laplace. Allerdings will ich gerne einräumen, daß diese an den Laplaceschen espace immobile oder an mein System Alpha sich anlehnende Definition im Grunde genommen stets etwas sehr *Unbefriedigendes* und *Rätselhaftes* behalten wird. Aber jene ganze von Galilei, Newton, Lagrange und Laplace geschaffene Theorie der analytischen Mechanik, so vollkommen und erhaben sie auch sein mag, wird ja vielleicht dereinst einer *noch höher stehenden Theorie* Platz machen, bei welcher alsdann die in Rede stehenden Rätsel vielleicht verschwinden werden.

In *letzterer* Beziehung (nämlich in bezug auf den rotierenden Körper *R* und die gar zu freie Handhabung der Methode des Gedankenexperimentes) möchte ich bemerken, daß es sich in der Physik und Astronomie doch um die Auffindung der der Materie wirklich *inhärenten* Gesetze handelt, und daß derartige Gesetze *unter allen Umständen* anwendbar sein müssen. Nach meiner Ansicht ist jene Betrachtung über den rotierenden Körper *R* ein unmittelbarer Ausfluß aus der ganzen Theorie der analytischen Mechanik, und durchaus dazu angetan, diese Theorie zu illustrieren und zu charakterisieren. Allerdings

1) E. Mach, Mechanik p. 290. Leipzig 1901.

tritt gerade das Unbefriedigende und Rätselhafte dieser Theorie bei jener Betrachtung über den Körper *R* besonders stark hervor, wodurch alsdann das Bedürfnis nach einer andern und höher stehenden Theorie nur noch fühlbarer wird.

Wenn hier von einer höheren Theorie die Rede ist, so bedarf es wohl kaum der Bemerkung, daß darunter auch eine passende Modifikation oder Vervollständigung der jetzigen Theorie verstanden werden kann. Es scheint aber recht schwer, eine solche zu finden.

§ 3. Bemerkungen über die Maxwellsche Theorie.

Die von Maxwell oder vielmehr von Hertz in der Elektrodynamik aufgestellten sechs Gleichungen sind bekanntlich (wie schon Hertz selber bemerkt hat, und wie solches später auch von mir konstatiert ist), *invariant* in bezug auf das der Betrachtung zu Grunde zu legende rechtwinklige Achsensystem. Versteht man also z. B. unter *Gamma* ein rechtwinkliges Axensystem, welches gegen das vorhin besprochene System *Alpha* in ganz beliebiger (teils progressiver, teils rotierender) Bewegung begriffen ist, so werden jene sechs Gleichungen mit Bezug auf Gamma genau dieselbe Form haben wie mit Bezug auf Alpha.[1])

Könnte man also aus den sechs Hertzschen Gleichungen die von Galilei, Newton, Lagrange und Laplace geschaffene Theorie der analytischen Mechanik *mathematisch ableiten,* so müßte letztere ebenderselben Invarianz sich erfreuen. Das aber ist *nicht* der Fall. Und demgemäß dürfte es ein ganz vergebliches Bemühen sein, eine solche Ableitung versuchen zu wollen.

Das bezieht sich aber nur auf die Hertzschen Gleichungen, nicht z. B. auf die Lorentzsche Theorie. Denn diese letztere geht von der Vorstellung aus, daß die elektrischen Teilchen (Elektronen) *träge Masse* besitzen, (eine Vorstellung, die übrigens schon von W. Weber, und, nach Webers Vorgange, auch von mir gelegentlich in Untersuchung gezogen worden ist). Hieraus aber dürfte hervorgehen, daß die Lorentz'schen Formeln

1) Vergl. meinen Aufsatz in den Abh. d. Kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1901. p. 238—256.

jene Eigenschaft der Invarianz *nicht* besitzen, und daß daher gegen die Möglichkeit, die analytische Mechanik aus diesen Formeln abzuleiten, prinzipielle Bedenken *nicht* vorliegen. Auch habe ich in dieser Beziehung hinzuweisen auf die schätzbare Arbeit von Wien.[1])

Wien hat in seiner Arbeit — nach dem Vorgange von Hertz und Boltzmann — die Quaternionenstenographie vermieden, und der ausführlichen Sprache der Mathematiker sich bedient. Es wäre dringend zu wünschen, daß dieses Verfahren von Hertz, Boltzmann und Wien zur allgemeinen Regel würde. Denn gerade bei *wichtigen* und *schwierigen* Untersuchungen dürfte man doch wohl gut tun, weniger der Kürze, als vielmehr der Strenge und Klarheit sich zu befleißigen.

1) W. Wien, Recueil de travaux, offerts p. l. aut. à H. A. Lorentz, La Haye. 1900. p. 96.

(Eingegangen 22. August 1903.)

34. Die thermodynamischen Beziehungen.

Von C. Runge in Hannover.

In seiner Arbeit „die thermodynamischen Beziehungen antithetisch entwickelt“ hat von Oettingen[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß die Größen der Thermodynamik eine gewisse Symmetrie und Korrespondenz zeigen. Indem er hierauf fußte, gelang es ihm, die wichtigsten thermodynamischen Beziehungen in übersichtlicher Weise zu entwickeln. Ich habe hier denselben Gedanken befolgt, nur daß ich die Relationen mehr vom mathematischen Standpunkt aus betrachte und von den thermodynamischen Potentialen ausgehe, die bei Oettingen erst in zweiter Linie erscheinen.

Bezeichnet u die innere Energie, t die Temperatur, s die Entropie, p den Druck und v das Volumen eines Körpers, so gehe ich von der Relation aus

$$du = t\,ds - p\,dv, \tag{1}$$

wo t und p Funktionen von s und v sind.

Der zweite Hauptsatz kann nun dahin präzisiert werden, daß die rechte Seite ein vollständiges Differential ist, dessen Integral eben die innere Energie bildet.

Aus diesen beiden Annahmen, daß $t\,ds - p\,dv$ ein vollständiges Differential ist und daß t und p Funktionen von s und v sind, folgen alle übrigen thermodynamischen Relationen. Um sie übersichtlich abzuleiten, stelle ich neben die Gleichung (1) noch drei andere, die man durch Subtraktion des Differentials von ts und durch Addition des Differentials von pv aus ihr erhält.

$$d(u - ts) = -s\,dt - p\,dv \tag{2}$$

$$d(u + pv) = t\,ds + v\,dp \tag{3}$$

$$(u - ts + pv) = -s\,dt + v\,dp. \tag{4}$$

1) A. J. v. Oettingen, Mem. de l'acad. des scienses de St. Pétersbourg (32) 7. No. 17. 1885.

Außer der inneren Energie u hat man also noch drei andere Größen $u - ts$, $u + pv$, $u + pv - ts$, die in den Gleichungen eine analoge Rolle spielen. Die Größe $u - ts$ nennt Helmholtz die freie Energie, $u + pv$ nennt Oettingen die totale Energie, und $u + pv - ts$ könnte man nach Gibbs als die nutzbare Energie bezeichnen. Ich führe mit Oettingen die Buchstaben $\mathfrak{F}, \mathfrak{T}, \mathfrak{N}$ für sie ein.

$$
\begin{aligned}
&1. \quad du = \quad t\,ds - p\,dv \\
&2. \quad d\mathfrak{F} = -s\,dt - p\,dv \\
&3. \quad d\mathfrak{T} = \quad t\,ds + v\,dp \\
&4. \quad d\mathfrak{N} = -s\,dt + v\,dp\,.
\end{aligned}
$$

Die unabhängigen Veränderlichen sind 1. s und v, 2. t und v, 3. s und p, 4. t und p, dagegen kommen die Kombinationen t, s und p, v für die unabhängigen Veränderlichen nicht vor. Ihre Einführung würde andere Formen des vollständigen Differentials ergeben. Diese vier Gleichungen sind einander äquivalent. Aus jeder von ihnen folgen die drei anderen durch Hinzufügen oder Abziehen der Differentiale von ts oder pv. Daher sind auch die vier Gleichungen einander äquivalent, welche ausdrücken, daß die vier Ausdrücke vollständige Differentiale sind.

$$
\text{(I)} \qquad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v
$$

$$
\text{(II)} \qquad -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t = -\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v
$$

$$
\text{(III)} \qquad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p
$$

$$
\text{(IV)} \qquad -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p .
$$

Der Index der Klammer bezeichnet dabei jedes Mal die andere unabhängige Veränderliche. Die Gleichungen (I) bis (IV) gehen in sich über, wenn man t und p und gleichzeitig s und v vertauscht.

Neben diese Relationen (I) bis (IV) treten nun eine Reihe von anderen Gleichungen zwischen den Differentialquotienten der Größen s, t, p, v. Sie ergeben sich daraus, daß man je zwei dieser Größen als unabhängige Veränderliche auffassen kann. Im ganzen hat man 24 Differentialquotienten erster Ordnung. Denn jede der vier Größen kann nach jeder der drei übrigen in doppelter Weise differentiiert werden, je nachdem man die

eine oder die andere der beiden übrigen Größen als zweite unabhängige Veränderliche wählt.

Wenn man zunächst von den Relationen (I) bis (IV) absieht und nur von der Annahme ausgeht, daß von den vier Größen je zwei Funktionen der anderen beiden sind, so zeigt sich sogleich, daß von den 24 Differentialquotienten nicht mehr als vier voneinander unabhängig sind, durch die man die übrigen rational ausdrücken kann. Denn wenn z. B. s und v als unabhängige Veränderliche gewählt werden, so ist

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s dv$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s dv.$$

Aus diesen Gleichungen kann man irgend zwei Differentiale ds, dv, dt, dp, durch die anderen beiden ausdrücken. So kann man z. B. ds und dv durch dt und dp ausdrücken und findet wenn D die Determinante bezeichnet

$$\left(D = \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s - \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v\right).$$

$$D\,ds = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s dt - \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s dp$$

$$D\,dv = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v dt + \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v dp.$$

Mithin ist

a) $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \Big/ D$, b) $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s \Big/ D$,

c) $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \Big/ D$, d) $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v \Big/ D$.

Oder wenn man dt und ds durch dp und dv ausdrückt:

$$ds = 1 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v dp - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v dv,$$

$$dt = \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v dp - D \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v dv$$

und daher

e) $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = 1 \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$, f) $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$,

g) $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$, h) $\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = -D \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$.

Auf diese Weise kann man also durch die vier Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$$

die übrigen 20 Differentialquotienten rational ausdrücken.

Dasselbe gilt von den vier Differentialquotienten, die man erhält, wenn man statt s und v irgend eine andere der sechs möglichen Kombinationen nimmt. Jede Kombination liefert 20 Gleichungen. Im ganzen erhält man also 120 Gleichungen. Es ist aber unnötig sie alle hinzuschreiben, da sie aus den oben abgeleiteten Gleichungen a) bis h) durch Vertauschung der Buchstaben hervorgehen.

Diese 120 Gleichungen sind lediglich aus der Annahme entwickelt, daß je zwei von den vier Größen t, s, p, v Funktionen der anderen beiden sind. Sie hängen also nicht von den acht Gleichungen (I) bis (IV) ab, welche die mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes enthalten.

Wenn man nun aber eine dieser Gleichungen (I) bis (IV) dadurch umformt, daß man die Differentialquotienten durch die in den 120 Gleichungen enthaltenen Ausdrücke ersetzt, oder wenn man umgekehrt eine der 120 Gleichungen durch die Gleichungen (I) bis (IV) umformt, so entstehen andere Formulierungen des zweiten Hauptsatzes, und durch Kombination solcher Gleichungen können natürlich eine unbeschränkte Anzahl neuer abgeleitet werden.

Werden z. B. s und v als unabhängige Veränderliche betrachtet, so zeigt sich, daß von den vier Differentialquotienten von t und p nach s und v infolge der Gleichung (I) nur drei voneinander unabhängig sind. Denn die Gleichung (I) besagt, dass

$$\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v.$$

Es sind demnach, sobald man die Gleichung (I) bis (IV) zu Hilfe nimmt, die 24 Differentialquotienten durch drei von ihnen rational ausdrückbar.

Wenn man die Gleichungen a), b), c), d) für den Fall bildet, daß t und s als unabhängige Veränderliche gewählt sind und nun dt und ds durch dp und dv ausdrückt, so wird

$$\text{a)} \quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_t \Big/ \Delta, \qquad \text{b)} \quad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_t \Big/ \Delta,$$

c) $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s \Big/ \Delta$, d) $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s \Big/ \Delta$,

wo

$$\Delta = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_t - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s .$$

Wenn man hier die Gleichung c) mit der Gleichung (I) kombiniert und bedenkt, daß nach der Gleichung e) und der analogen Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = 1 \Big/ \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s = 1 \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s$$

ist, so ergibt sich $\Delta = 1$. Für $\Delta = 1$ sind eben die Gleichungen a), b), c), d) nur andere Formen der Gleichungen (I) bis (IV).

In derselben Weise ergibt sich auch

$$\Delta' = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p - \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = 1 .$$

Es sind dabei nur t und p und gleichzeitig s und v miteinander vertauscht, wobei, wie schon oben bemerkt, die Gleichungen (I) bis (IV) ineinander übergehen.

Man kann die Gleichungen $\Delta = \Delta' = 1$ auch als Formulierungen des zweiten Hauptsatzes auffassen; denn wenn man die Annahme hinzufügt, daß von den vier Größen t, s, p, v zwei als Funktionen der anderen beiden angesehen werden können, so folgen aus der Gleichung $\Delta = 1$ oder $\Delta' = 1$ die Gleichungen (I) bis (IV).

Wenn man s und v als unabhängige Veränderliche wählt, so ist

$$du = t\,ds - p\,dv$$

und daher

$$d^2 u = dt\,ds - dp\,dv .$$

Nun ist

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v dt + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t dv ,$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv$$

und da nach II

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v ,$$

so wird

$$dt\,ds - dv\,dp = \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v dt^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv^2 .$$

Solange also

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v \quad \text{und} \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$$

positiv sind, ist $d^2 u$ notwendig positiv. Oder geometrisch ausgedrückt, wenn man s und v als Koordinaten in einer horizontalen Ebene und den Wert von u als dritte Koordinate nach oben aufträgt, so ist die entstehende Fläche nach unten konvex soweit

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v \quad \text{und} \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$$

positiv sind.

Werden p und t als unabhängige Veränderliche genommen, so ist

$$d\mathfrak{R} = -s\,dt + v\,dp$$

und daher

$$d^2\mathfrak{R} = -ds\,dt + dv\,dp = -\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v dt^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv^2.$$

Unter der Voraussetzung, daß

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v \quad \text{und} \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$$

positiv sind, wird also $d^2\mathfrak{R}$ notwendig negativ sein. Oder geometrisch gesprochen, wenn man t und p als horizontale Koordinaten und $\mathfrak{R}$ als vertikale Koordinate aufträgt, so wird die Fläche nach oben konvex.

Analog ergibt sich wenn t und v die beiden unabhängigen Veränderlichen sind

$$d^2\mathfrak{F} = -ds\,dt - dp\,dv = -\left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v ds^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s dv^2$$

und wenn s und p die beiden unabhängigen Veränderlichen sind

$$d^2\mathfrak{T} = dt\,ds + dv\,dp = \left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v ds^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s dv^2.$$

(Eingegangen 22. August 1903.)

35. Zur Geometrie der gewöhnlichen Differentialgleichungen.

Von E. Czuber in Wien.

Die geometrische Betrachtungsweise der Differentialgleichungen hat durch Sophus Lie die mächtigste Förderung erfahren und hat auch auf die Ausbildung der analytischen Methoden zur Integration befruchtend eingewirkt.

Die folgenden Zeilen sollen einen Beitrag nach dieser Richtung liefern durch Beibringung einiger Bemerkungen, betreffend die geometrische Verwertung der Clairautschen Differentialgleichung und die Geometrie der gewöhnlichen Differentialgleichungen *zweiter Ordnung*.

I.

1. Zu jeder ebenen Kurve gehört eine Clairautsche Differentialgleichung, als deren singuläre Lösung die Kurve erscheint, nämlich die Differentialgleichung des Systems ihrer Tangenten.

Ist

$$F(X, Y) = 0 \tag{1}$$

die Gleichung der Kurve, so kommt die Bildung ihrer Clairautschen Gleichung darauf zurück, den Abschnitt der Tangente auf der Ordinatenachse, der in der eben erwähnten Gleichung:

$$y = xy' + f(y')$$

durch $f(y')$ vertreten ist, als Funktion des Richtungskoeffizienten y' der Tangente darzustellen. Aus der Tangentengleichung des allgemeinen Punktes X, Y:

$$y - Y = Y'(x - X)$$

ergibt sich durch die Differentiation in bezug auf x:

$$y' = Y' \tag{2}$$

und der Tangentenabschnitt drückt sich hiernach durch

$$Y - Xy'$$

aus; setzt man hierin für X, Y diejenigen Werte, welche sich aus dem Gleichungspaar (1), (2), d. i. aus

$$F(X, Y) = 0, \qquad F'_x + F'_y y' = 0 \tag{3}$$

dafür ergeben, so erhält man die für die Clairautsche Gleichung charakteristische Funktion $f(y')$.

Für die Parabel

$$Y^2 = 2pX \tag{4}$$

findet sich auf diese Weise die Clairautsche Differentialgleichung:

$$y = xy' + \frac{p}{2y'}, \tag{5}$$

für den Kreis

$$X^2 + Y^2 - 2bY + a^2 = 0 \tag{6}$$

die Clairautsche Gleichung:

$$y = xy' + b + \sqrt{(b^2 - a^2)(1 + y'^2)}, \tag{7}$$

wo die Quadratwurzel in ihrer vollständigen Bedeutung zu nehmen ist.

Bei jeder algebraischen Kurve ist $f(y')$ eine algebraische Funktion von y'.

Wenn die Kurve parametrisch gegeben ist, etwa:

$$X = \varphi(u), \qquad Y = \psi(u),$$

dann ist mittels der Gleichung

$$y' = \frac{\psi'(u)}{\varphi'(u)},$$

u als Funktion von y' und hiermit $Y - Xy'$ in gleicher Weise darzustellen, um $f(y')$ zu erhalten.

Bei der Zykloide

$$X = a(u - \sin u), \qquad Y = a(1 - \cos u) \tag{8}$$

hat man beispielsweise zur Bildung von $f(y')$ den Ansatz:

$$\frac{\sin u}{1 - \cos u} = y',$$

mit dessen Hilfe

$$Y - Xy' = a[1 - \cos u - (u - \sin u)y']$$

in y' auszudrücken ist; zu diesem Zwecke ermittelt man:

(9) $\sin u = \frac{2y'}{1+y'^2}, \quad 1 - \cos u = \frac{2}{1+y'^2}, \quad u = \operatorname{Arc}\sin\frac{2y'}{1+y'^2}$

und findet hiermit die Clairautsche Gleichung dieser Kurve:

$$y = xy' + a\left[2 - y' \operatorname{Arc}\sin\frac{2y'}{1+y'^2}\right]. \tag{10}$$

2. Hat man die Clairautsche Gleichung einer Kurve aufgestellt, so findet die Aufgabe, an sie durch einen Punkt x_0/y_0 Tangenten zu legen, ihre Lösung in dem Ansatze:

$$y_0 = x_0 y' + f(y');$$

jede Wurzel $y' = m$ dieser Gleichung führt zu einer Tangente, deren Gleichung, in den laufenden Koordinaten ξ, η geschrieben, lautet:

$$\eta - y_0 = m(\xi - x_0);$$

es ist also der Grad der Clairautschen Gleichung in bezug auf y' übereinstimmend mit der Klasse der Kurve.

Die Clairautsche Gleichung der Parabel (4), in ganzer Form geschrieben, führt zu

$$2x_0 y'^2 - 2y_0 y' + p = 0$$

und liefert für y' die beiden Werte:

$$\frac{y_0 \pm \sqrt{y_0^2 - 2px_0}}{2x_0};$$

hiermit ergeben sich die Gleichungen der Tangenten aus x_0/y_0:

$$\eta - y_0 = \frac{y_0 \pm \sqrt{y_0^2 - 2px_0}}{2x_0}(\xi - x_0).$$

Durch Einsetzung eines speziellen Wertes m für y' erhält man aus der Clairautschen Gleichung unmittelbar die Gleichungen der Tangenten von der durch m gekennzeichneten Richtung, deren Anzahl durch die Wertigkeit von $f(y')$ bestimmt ist.

So ist bei der Parabel

$$f(y') = \frac{p}{2y'}$$

einwertig, daher

$$y = mx + \frac{p}{2m}$$

die Gleichung der einzigen Tangente von der Richtung m; bei dem Kreise (6) ist

$$f(y') = b + \sqrt{(b^2 - a^2)(1 + y'^2)}$$

zweiwertig, und somit sind

$$y = mx + b \pm \sqrt{(b^2 - a^2)(1 + m^2)}$$

die Gleichungen der beiden Tangenten dieser Richtung.

3. Ersetzt man in der Clairautschen Gleichung der Kurve F:

$$y = x\,y' + f(y') \tag{11}$$

y' durch $-1/y'$, so erhält man in

$$y = -\frac{x}{y'} + f\left(-\frac{1}{y'}\right) \tag{12}$$

die Gleichung einer zweiten Tangente, die auf der ersten normal steht; läßt man beide Gleichungen zugleich bestehen, so bestimmen sie in x, y den Scheitel eines der Kurve umschriebenen rechten Winkels, und die Elimination von y' zwischen (11) und (12) führt zu dem Ort dieser Scheitel.

Bei der Parabel (4) hat man zur Erledigung dieses Problems das Gleichungspaar:

$$y = x\,y' + \frac{p}{2\,y'},$$

$$y = -\frac{x}{y'} - \frac{p\,y'}{2};$$

durch Subtraktion ergibt sich daraus

$$0 = \left(x + \frac{p}{2}\right)\frac{1 + y'^2}{y'};$$

der genannte Ort besteht also aus der Geraden $x = -p/2$ und aus jenem Punkte, durch welchen die Tangenten absoluter Richtung gehen, nämlich dem Brennpunkt.

Nimmt man zu der Gleichung (10):

$$y = x y' + a\left[2 - y' \operatorname{Arc\,sin} \frac{2\,y'}{1 + y'^2}\right]$$

die nach der Vorschrift (12) gebildete

$$y = -\frac{x}{y'} + a\left[2 + \frac{1}{y'} \operatorname{Arc\,sin} \frac{-2\,y'}{1 + y'^2}\right]$$

hinzu, die sich auch in der Form:

$$y = -\frac{x}{y'} + a\left[2 + \frac{1}{y'}\left\{(2\,k + 1)\pi + \operatorname{Arc\,sin} \frac{2\,y'}{1 + y'^2}\right\}\right]$$

schreiben läßt, so liefert die Auflösung nach x, y:

$$x = a\left[\frac{(2k+1)\pi}{1+y'^2} + \operatorname{Arc\,sin}\frac{2y'}{1+y'^2}\right],$$

$$y = a\left[\frac{(2k+1)\pi y'}{1+y'^2} + 2\right];$$

mit Beachtung der Gleichungen (9) schreiben sich demnach die Gleichungen des Scheitelortes der der Zykloide umschriebenen rechten Winkel in demselben Parameter u wie diese:

$$x = \frac{a}{2}[(2k-1)\pi(1-\cos u) + 2u],$$

$$y = \frac{a}{2}[(2k+2)\pi \sin u + 4];$$

darin bedeutet k eine beliebige ganze Zahl.

4. Der Gleichung (12) kommt auch eine selbständige Bedeutung zu. Sie geht nämlich aus der Gleichung (11) durch die Transformation:

$$x = x_1, \quad y = y_1, \quad y' = -\frac{1}{y_1'},$$

hervor; diese Transformation bedeutet aber eine Drehung der in (11) enthaltenen Linienelemente um ihre Punkte durch einen rechten Winkel; folglich stellt (12) ein System von ∞^2 Linienelementen vor, welche durch dieselben Punkte gehend auf den Linienelementen von (11) senkrecht stehen; ein Elementverein aus (12) ist hiernach eine Evolvente der Kurve, zu welcher die Gleichung (11) gehört, mit anderen Worten: (12) ist die Differentialgleichung der Evolventen dieser Kurve.

5. Sei

$$\chi(X, Y, y') = 0 \tag{13}$$

die Differentialgleichung eines einfach-unendlichen Kurvensystems; die Clairautsche Gleichung seiner Einhüllenden läßt sich in der Weise ableiten, daß man aus (13) und

$$\frac{\partial \chi}{\partial y'} = 0$$

X, Y als Funktionen von y' berechnet und hiermit den Ausdruck $Y - Xy'$ als Funktion von y' bildet; diese ist dann die zur Herstellung der Clairautschen Gleichung erforderliche Funktion $f(y')$.

Aus der Differentialgleichung

$$2Y^2y'^2 + 2XYy' + X^2 + Y^2 - r^2 = 0,$$

welche den Kreisen zukommt, die man über den zur x-Achse senkrechten Sehnen des Kreises

$$\xi^2 + \eta^2 = r^2$$

als Durchmessern beschreibt, und aus der daraus durch Ableitung nach y' hervorgehenden Gleichung

$$2\,Y^2 y' + X\,Y = 0$$

ergibt sich auf dem angegebenen Wege

$$y = xy' + r\sqrt{1 + 2\,y'^2}$$

als Clairautsche Gleichung der jene Kreise einhüllenden Ellipse.

6. Die Clairautschen Differentialgleichungen zweier Kurven $F(X, Y) = 0$, $G(X, Y) = 0$:

$$y = x\,y' + f(y')$$
$$y = x\,y' + g(y')$$

gestatten die Lösung verschiedener, die beiden Kurven betreffenden Probleme, vor allem die des Problems der gemeinsamen Tangenten, dessen Lösung aus dem Ansatze:

$$f(y') = g(y') \tag{14}$$

hervorgeht; jede Wurzel dieser Gleichung führt zu einer gemeinschaftlichen Tangente, so daß der Grad dieser Gleichung die Anzahl der gemeinsamen Tangenten bestimmt.

Die Clairautschen Gleichungen zweier Kreise mit den Mittelpunkten α_1/β_1, α_2/β_2 und den Radien r_1, r_2:

$$y = xy' + r_1\sqrt{1 + y'^2} + \beta_1 - \alpha_1 y'$$
$$y = xy' + r_2\sqrt{1 + y'^2} + \beta_2 - \alpha_2 y'$$

geben zur Bestimmung der gemeinsamen Tangenten den Ansatz:

$$r_1\sqrt{1 + y'^2} + \beta_1 - \alpha_1 y' = r_2\sqrt{1 + y'^2} + \beta_2 - \alpha_2 y',$$

oder in rationaler Form das folgende Paar quadratischer Gleichungen:

$$[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 - (r_1 \pm r_2)^2]\,y'^2 - 2\,(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2)\,y' + (\beta_1 - \beta_2)^2 - (r_1 \pm r_2)^2 = 0,$$

und die Diskriminanten dieser:

$$[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\beta_1 - \beta_2)^2 - (r_1 \pm r_2)^2]\,(r_1 \pm r_2)^2$$

liefern die vollständige Analyse des Problems.

7. Da die Gleichungen

$$(15) \qquad \begin{cases} y = x\,y' + f(y') \\ y = -\dfrac{x}{y'} + g\left(-\dfrac{1}{y'}\right) \end{cases}$$

bei jedem Werte von y' zueinander senkrechte Tangenten je einer der beiden Kurven F, G bestimmen, so gehören x, y, aus diesem Gleichungspaar gerechnet, dem Scheitel eines rechten Winkels zu, dessen Schenkel die beiden Kurven in je einem Punkte berühren. Die Elimination von y' zwischen den Gleichungen (15) gibt somit den geometrischen Ort der Scheitel der dem Kurvenpaar in der Weise umschriebenen rechten Winkel, daß jeder Schenkel eine andere Kurve berührt.

Zu den beiden Parabeln

$$Y^2 - 2pX = 0, \qquad Y^2 + 2pX = 0$$

gehören die Clairautschen Differentialgleichungen:

$$2xy'^2 - 2yy' + p = 0,$$
$$2xy'^2 - 2yy' - p = 0;$$

ersetzt man in einer, z. B. der zweiten, y' durch $-1/y'$, so erhält man zur Ableitung des Rechtwinkelortes die Gleichungen:

$$2xy'^2 - 2yy' + p = 0,$$
$$py'^2 - 2yy' - 2x = 0;$$

daraus ergibt sich seine Gleichung:

$$\begin{vmatrix} 2x & -2y & p & 0 \\ 0 & 2x & -2y & p \\ p & -2y & -2x & 0 \\ 0 & p & -2y & -2x \end{vmatrix} = 0,$$

oder ausgeführt:

$$16x^2(x^2+y^2) + 8p^2x^2 - 4p^2y^2 + p^4 = 0;$$

der betreffende Ort ist also eine zirkulare Kurve vierter Ordnung, welche außer den Kreisasymptoten die zur Ordinatenachse parallelen Asymptoten $x = \pm p/2$ besitzt.

II.

1. Eine Differentialgleichung *zweiter Ordnung* in den Variabeln x, y:

$$f(x, y, y' y'') = 0 \tag{1}$$

definiert ein System von ∞^3 *Krümmungselementen*, d. h. jede dieser Gleichung genügende Wertverbindung x, y, y', y'' bestimmt einen *Punkt* x/y und einen *durch ihn gehenden Kreis* vom Mittelpunkte

$$\left\{\begin{aligned} \xi &= x - \frac{(1 + y'^2) y'}{y''}, \\ \eta &= y + \frac{1 + y'^2}{y''}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Der Begriff des Krümmungselementes ist die naturgemäße Fortbildung des Begriffes des *Linienelementes*, den Lie mit so großem Erfolg in die Theorie der Differentialgleichungen *erster* Ordnung eingeführt hat.

Jedem Linienelement der Ebene ist vermöge der Gleichung (1) ein Krümmungselement zugeordnet, indem durch die Koordinaten x, y, y' des Linienelementes aus (1) sich y'' und hiermit der Mittelpunkt ξ/η des zugehörigen Krümmungselementes ergibt.

Man kann auf unendlich viele Arten Scharen von ∞^1 Krümmungselementen aus (1) zusammenfassen, indem man einen Punktort $\omega(x, y) = 0$ beliebig annimmt, jedem seiner Punkte ein Linienelement nach irgend einem Gesetze zuordnet und das diesem Linienelement vermöge (1) korrespondierende Krümmungselement bestimmt. Insbesondere kann man die Linienelemente des Punktortes $\omega(x, y) = 0$ selbst hierzu verwenden; die zu diesen Linienelementen gehörigen Kreise *berühren* dann den Punktort.

Eine Schar von ∞^1 Krümmungselementen, deren Punktort von den zu seinen Linienelementen gehörigen Kreisen *oskuliert* wird, soll als *Verein von Krümmungselementen* definiert werden; der Punktort selbst heißt eine *Integralkurve* der Differentialgleichung (1).

Um die analytischen Bedingungen zu finden, welche die Koordinaten x, y, y', y'' der Schar genügen müssen, damit sie einen Verein bilde, benutzt man den Gedanken, daß die infinitesimale Bewegung längs des Punktortes der Schar zusammenfallen muß mit derjenigen längs des zugehörigen Kreises, soweit die zwei ersten Differentialquotienten dabei in Betracht kommen.

Bezeichnet man den Radius des zum Krümmungselement $x|y|y'|y''$ gehörigen Kreises mit ϱ, so schreibt sich des letzteren Gleichung:

$$(x-\xi)^2+(y-\eta)^2=\varrho^2;$$

da für die Bewegung längs dieses Kreises ξ, η, ϱ konstant bleiben, so gilt für die Wegkomponenten die Beziehung:

$$(x-\xi)dx+(y-\eta)dy=0, \tag{3}$$

woraus mit Rücksicht auf (2) die Gleichung

$$\frac{1+y'^2}{y''}(y'dx-dy)=0$$

entspringt, aus der die Schlußfolgerung

$$dy-y'dx=0 \tag{4}$$

zu ziehen ist. Vermöge dieser verwandelt sich (3) in

$$x-\xi+(y-\eta)y'=0$$

und neuerliche Differentiation längs des Kreises gibt

$$dx+y'dy+(y-\eta)dy'=0,$$

was sich mit Rücksicht auf (2) und (3) verwandelt in

$$\frac{1+y'^2}{y''}(y''dx-dy')=0$$

und zur Folge hat die Beziehung:

$$dy'-y''dx=0. \tag{5}$$

Hiernach ergibt sich der Satz:

„Eine Schar von ∞^1 Krümmungselementen $x|y|y'|y''$ bildet einen Verein, ihr Punktort eine Integralkurve nur dann, wenn die Koordinaten den beiden Differentialgleichungen

$$dy-y'dx=0$$
$$dy'-y''dx=0$$

genügen."

2. Der Vorgang der Integration der Gleichung (1) stellt sich hiernach geometrisch wie folgt dar.

Von einem beliebig angenommenen Linienelement $x_0|y_0|y_0'$ ausgehend bewege man sich längs des ihm durch die gegebene Gleichung zugeordneten Krümmungselementes $x_0|y_0|y_0'|y_0''$ zu dessen benachbartem Linienelement

$$x_1 = x_0 + dx$$
$$y_1 = y_0 + dy_0 = y_0 + y_0' \, dx$$
$$y_1' = y_0' + dy_0' = y_0' + y_0'' \, dx,$$

bestimme mittels (1) das zugehörige Krümmungselement $x_1 \,|\, y_1 \,|\, y_1' \,|\, y_1''$, gehe auf diesem zum benachbarten Linienelement etc. Auf diese Weise erhält man einen aus Kreisbogenstücken zusammengesetzten Linienzug, einen Korbbogen, dessen Grenzform für ein gegen Null abnehmendes dx eine Integralkurve von (1) ist.

3. Aus den Gleichungen (2) folgt:

$$\text{(6)} \qquad \begin{cases} y' = -\dfrac{\xi - x}{\eta - y}, \\ y'' = \dfrac{(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2}{(\eta - y)^3}; \end{cases}$$

diese Werte in (1) eingesetzt ergeben eine Gleichung zwischen x, y, ξ, η:

$$\text{(7)} \qquad F(x, y, \xi, \eta) = 0.$$

Diese läßt folgende Auffassung zu: Bei festem x, y in den veränderlichen Koordinaten ξ, η geschrieben stellt sie den Ort der Mittelpunkte jener Krümmungselemente dar, deren Punktort $x \,/\, y$ ist; bei festem ξ, η bestimmt sie den Punktort jener Krümmungselemente, deren gemeinsamer Mittelpunkt $\xi \,/\, \eta$ ist.

Um Beispiele anzuführen, ergibt sich aus der Differentialgleichung

$$y'' + ay = 0$$

durch die Substitution (6):

$$(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + ay(\eta - y)^3 = 0,$$

so daß der Ort der Mittelpunkte ξ / η zu einem Punkt x / y eine Kurve dritter, hingegen der Ort der Punkte x / y zu einem Mittelpunkt ξ / η eine Kurve vierter Ordnung ist.

Aus der Differentialgleichung

$$1 + y'^2 = kyy'',$$

welche Kurven definiert, deren Krümmungsradius der Normale proportional ist, folgt

$$\eta - y = ky,$$

so daß beiderlei Orte zur x-Achse parallele Gerade sind.

Die Differentialgleichung

$$(1 + y'^2)^3 = a^2 y^2,$$

welche Kurven von konstantem Krümmungshalbmesser zukommt, führt auf die Gleichung:

$$(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 = a^2;$$

beiderlei Orte sind also Kreise vom Radius a, woraus leicht zu schließen ist, daß die letzte Gleichung bei willkürlichem ξ, η schon die Integralgleichung darstellt.

Wie aus der Form der Substitution (6) zu ersehen, hängt die Gleichung (7), sobald die vorgelegte Differentialgleichung (1) weder x noch y enthält, lediglich von den Differenzen $\xi - x$, $\eta - y$ ab; dies hat zur Folge, daß sie den Translationen der Ebene gegenüber invariant bleibt; das gilt dann auch von dem durch die Differentialgleichung dargestellten System von Krümmungselementen und schließlich von dem allgemeinen Integral, das hiernach die Form $\Phi(x + C_1, y + C_2) = 0$ besitzen muß. Enthält die Differentialgleichung nur eine der beiden Variabeln, so bleibt die Invarianz gegenüber den Translationen parallel zu der durch die fehlende Variable gekennzeichneten Achse aufrecht, so daß also Differentialgleichungen von den Formen $f(x, y', y'') = 0$, $f(y, y', y'') = 0$ Integralgleichungen von der Struktur $\Phi(x, y + C_1, C_2) = 0$, beziehungsweise $\Phi(x + C_1, y, C_2) = 0$ haben.[1])

---

1) E. Czuber, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien **102.** IIa. p. 1141—1187. 1893; **103.** IIa. p. 295—316. 1894.

(Eingegangen 25. August 1903.)

36. Über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme der Metalle.

Von A. Korn und E. Strauss in München.

An das Problem der Dissoziation der Gase ist Boltzmann[1]) als der erste mit exakten mechanischen Vorstellungen herangetreten. Die Methoden, welche er zur Behandlung dieses Problems angewandt hat, sind Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über die chemische Bindung eines Atomes mit einem gleichartigen, unter Annahme einer zwischen den Atomen tätigen anziehenden Kraft, auf deren rein mechanische Erklärung zunächst kein Gewicht gelegt wird. Der Versuch, solche zwischen den Atomen tätige Kräfte in speziellen Fällen mechanisch zu erklären, hat Anlaß zu den Untersuchungen gegeben, die zu einem recht einfachen, den Gegenstand der vorliegenden kleinen Abhandlung bildenden Resultate über den Lösungsdruck der Metalle geführt haben.

Sicherlich können *ganz allgemein* die chemischen Wechselwirkungen nicht lediglich Funktionen der Entfernungen der Mittelpunkte der Atome sein[2]), aber in besonders einfachen Fällen wird es sich doch stets empfehlen, zuzusehen, ob nicht die Voraussetzung einer Anziehungs- bez. Abstoßungskraft zwischen zwei Atomen oder Atomgruppen von der Form:

$$M_1 M_2 f(r)$$

(M_1 und M_2 Massen der Atome bez. Atomgruppen, $f(r)$ Funktion ihrer Entfernung r) zu Resultaten führt, die mit der Erfahrung gut in Einklang stehen.[3]) Für Anhänger der rein mechanisch-

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 177—217. Leipzig 1898; hier findet sich eine zusammenfassende Darstellung seiner früheren Arbeiten über den Gegenstand.

2) Vgl. L. Boltzmann, l. c. p. 177.

3) Man vgl. W. Vaubel, Lehrbuch der theoretischen Chemie 1. p. 97—113. Berlin 1903.

materialistischen Theorien ergibt sich bei solchen Wechselwirkungsgesetzen der Vorteil, daß sich die betreffenden Kräfte mechanisch, z. B. als Folge von universellen Schwingungen[1]) der Atome interpretieren lassen.

Wir haben nun versucht, uns auf diesem Wege eine mechanische Interpretation des Lösungsvorganges zu verschaffen. Es erhob sich hier zunächst die prinzipielle Frage: Haben wir, abgesehen von den elektrostatischen Kräften, zwischen Metall und Lösungsmittel anziehende Kräfte oder zwischen den einzelnen Metallteilchen abstoßende Kräfte anzunehmen? Die erfahrungsmäßige Unabhängigkeit des sogen. Lösungsdruckes, welcher die Fähigkeit des Metalles, in Lösung zu gehen, mißt, von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, spricht für die zweite Alternative, und man kann sich die folgende Vorstellung bilden: Den Abstoßungskräften zwischen den Metallteilchen wird durch die elektrischen Anziehungskräfte zwischen positiven und negativen Teilchen, welche größere Gruppen zusammenhalten, entgegengearbeitet; wenn sich nun das Lösungsmittel mit seiner verhältnismäßig großen Dielektrizitätskonstante als Dielektrikum einschiebt[2]), gewinnen die Abstoßungskräfte zwischen den Metallteilchen die Oberhand, und es gehen Metallteilchen in Lösung, bis der den gelösten Teilchen entsprechende osmotische Druck einen gewissen für das Metall charakteristischen Wert, den Lösungsdruck, erreicht hat.

Wenn wir diese Vorstellung zugrunde legen und an-

---

1) Wenn man die ponderablen Teilchen als schwach kompressible Teilchen auffaßt, die in einem (empirisch) inkompressibeln Äther schwimmen, so ergibt die mathematische Analyse die Möglichkeit einer unendlichen Zahl von Eigenschwingungen des Systems, und jeder Eigenschwingung gehören gewisse scheinbare Fernkräfte zwischen den ponderablen Teilchen zu, der Grundschwingung die Gravitation, der ersten Oberschwingung die Maxwellschen Abstoßungskräfte etc., allgemeine Kräfte von der Form:

$$M_1 M_2 f(r)$$

zwischen zwei Gruppen von den resp. Massen M_1 und M_2, wenn in kleinen Räumen im Mittel keine Richtung bevorzugt ist und die Abstände der beiden Gruppen groß gegen die Entfernungen innerhalb der einzelnen Gruppen sind.

2) Man vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie 2. p. 365. Stuttgart 1898.

nehmen, daß vor der Lösung die Metallteilchen zu Gruppen vereinigt sind, die um so mehr Teilchen umfassen, je größere Elektrizitätsmengen in einem Atom enthalten sind, und für deren Anzahl in der Volumeneinheit der Avogadrosche Satz[1]) gilt, so ist die den Abstoßungskräften der einzelnen Gruppen entsprechende innere Energie der Volumeneinheit löslicher Metallteilchen:

$$(1) \qquad E_1 = a^2 . n^2 . m^2 ,$$

wo a^2 eine Konstante vorstellt, die für alle Metalle denselben Wert hat, m das Atomgewicht, n die Valenz des betreffenden Metalles bezeichnet. Wir wollen dabei voraussetzen, daß wir stets bei ein und derselben konstanten Temperatur arbeiten.

Nun bestehen aber noch zwischen den einzelnen Teilchen jeder Gruppe, welche durch die elektrostatischen Kräfte zusammengehalten werden, Anziehungs- oder Abstoßungskräfte, die sich als negative oder positive Ionisationswärme bei dem Lösungsvorgang bemerklich machen; die diesen Kräften entsprechende innere Energie ist pro Volumeneinheit:

$$(2) \qquad E_2 = b^2 . Q + c ,$$

wo b^2 und c Konstanten sind, die für alle Metalle denselben Wert haben, und Q die Ionisationswärme, d. h. die Wärmenge vorstellt, die bei dem Übergang in den Ionenzustand frei wird.

Die Summe

$$(3) \qquad E_1 + E_2 = a^2 n^2 m^2 + b^2 Q + c$$

wird offenbar ein Maß für das Bestreben des Metalles sein, Ionen in die Lösung zu senden, d. h. *die Reihe der Lösungsdrucke muß mit der Reihe der Größen:*

$$(4) \qquad \psi = Q + \alpha^2 n^2 m^2$$

parallel gehen, wobei α^2 *eine Konstante ist.*

Wir haben auf Grundlage dieser einfachen Betrachtung versucht, ob man nicht eine Zahl α so finden kann, daß dieses Gesetz durch das vorliegende Beobachtungsmaterial verifiziert wird, und es hat sich in der Tat gezeigt: Wenn

1) Dieselben können ja, wie Gasteilchen, die Zwischenräume zwischen den das feste Metall bildenden größeren Komplexen erfüllen.

wir für die Q die von Ostwald[1]) angegebenen Werte (gemessen in 100 g-cal.[2]) zugrunde legen und

$$\alpha = \frac{1}{80} \tag{5}$$

setzen, ordnen sich alle bisher untersuchten Metalle dem obigen Gesetze unter, *mit Ausnahme des Bleis*, das ja auch in so vielen anderen Beziehungen eine Ausnahmestellung einnimmt. Schon bei ziemlich geringer Veränderung von α geht der Parallelismus der ψ mit der Reihe der Lösungsdrucke verloren.

Zur Verifikation unseres Gesetzes stellen wir die Reihe der Lösungsdrucke jener Metalle voran, für welche die Ionisationswärme bekannt ist:

Mg, Zn, Cd, $Fe^{(o)}$, Tl, Co, Ni, $Cu^{(i)}$, $Hg^{(o)}$, Ag

(für Mg ist der Lösungsdruck am größten, für Ag am kleinsten), und wir wollen durch die folgenden Zahlen zeigen, daß die ψ-Reihe dieselbe ist.

1. Mg: $Q = +1067$, $n = 2$, $m = 24{,}36$;
 $\psi = 1070$.
2. Zn: $Q = +326$, $n = 2$, $m = 65{,}4$;
 $\psi = 345$.
3. Cd: $Q = +162$, $n = 2$, $m = 112{,}4$;
 $\psi = 218{,}2$.
4. $Fe^{(o)}$: $Q = +200$, $n = 2$, $m = 56$;
 $\psi = 213{,}9$.
5. Tl: $Q = +10$, $n = 2$, $m = 204{,}1$;
 $\psi = 195{,}1$.
6. Co: $Q = +146$, $n = 2$, $m = 59{,}0$;
 $\psi = 161{,}5$.
7. Ni: $Q = +135$, $n = 2$, $m = 58{,}7$;
 $\psi = 150{,}3$.

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **11.** p. 501. 1893. Die Abweichungen der Zahlen anderer Forscher sind nicht groß genug, um auch eine Abweichung von dem obigen Gesetz erkennen zu lassen.

2) Wenn man eine andere Einheit zugrunde legt, ändert sich natürlich α entsprechend.

8. $Cu^{(i)}$: $Q = -175$[1]), $n = 2$, $m = 63{,}6$;
$\psi = -157{,}0$.

9. $Hg^{(o)}$: $Q = -205$, $n = 1$, $m = 200{,}3$;
$\psi = -160{,}4$.

10. Ag: $Q = -262$, $n = 1$, $m = 107{,}9$;
$\psi = -249{,}1$.

Für Blei ordnet sich der ψ-Wert nicht, wie es sein sollte, zwischen die ψ-Werte von Nickel und Kupfer ein. Bei diesem Metall müßten daher die einfachen Grundvorstellungen, von denen wir ausgingen, eine Modifikation erfahren.

München, Juli 1903.

1) Nach anderen Autoren ist für Kupfer ($-Q$) etwas kleiner, etwa 160, wodurch sich der ψ-Wert (-142) etwas weiter von dem ψ-Wert von $Hg^{(o)}$ entfernen würde.

(Eingegangen 28. August 1903.)

37. A Peculiar Class of Waves.[1]

By Ch. E. Curry in München.

v. Helmholtz examined briefly in his „Vorlesungen über die elektromagnetische Theorie des Lichts" the electromagnetic waves represented by the functions

$$U = 0 \qquad V = -\frac{d\varphi}{dz} \qquad W = \frac{d\varphi}{dy},$$

where φ denotes any purely spherical wave-function, that is, a spherical wave-function of the distance r from the centre of disturbance and of the time t only; these quantities U, V, W are connected with the component electric moments X, Y, Z by the differential equations

$$(1)^{2)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{X}{D} = \frac{dW}{dy} - \frac{dV}{dz} \\ \frac{Y}{D} = \frac{dU}{dz} - \frac{dW}{dx}, \\ \frac{Z}{D} = \frac{dV}{dx} = \frac{dU}{dy} \end{array} \right.$$

where D denotes the electric inductive capacity of the medium. The waves represented by these component moments are now the Hertzian waves, the analytic expressions for the same being identical to those theoretically established by Hertz himself. v. Helmholtz has now observed in his lectures above cited that the electric oscillations of these waves take place at right angles to their direction of propagation only at considerable distance from the centre of disturbance or, more exactly, at such distances from the same that the terms of the higher orders of magnitude in $1/r$ in the expressions for

1) Extract from my „Electromagnetic Theory of Light" (in print) Macmillan & Co., London.

2) Vgl. v. Helmholtz's lectures.

the component moments may be rejected when compared with those of the first order. Aside from a certain analogy between electromagnetic waves of this class and inducted currents, let us, for brevity at least, designate here the waves or motions represented by the terms of the first order of magnitude in $1/r$ as „primary“ and the others or those represented by the terms of higher orders than the first, as „secondary“ waves. The oscillations of the former will now be found to take place always at right angles to their direction of propagation, whereas those of the latter will make an entirely arbitrary angle with that direction. The primary and secondary waves are, in general, dependent on one another, that is, the presence of the one demands that of the other or, in other words, neither can exist alone; this follows, since the analytical expressions for either wave singly are not particular integrals of our fundamental differential equations (Maxwell's equations), whereas the sums of the expressions for both waves are such. Besides the above class of electromagnetic waves, a primary disturbance accompanied by a secondary one, we can of course have simple electromagnetic disturbances or primary waves, if we may then term them such, that are unaccompanied by secondary ones. Electromagnetic waves of this latter class are represented by purely spherical wave-functions φ and not by their derivatives; their behaviour is one and the same along all vectors. On the otherhand, an irregular distribution of intensity over any sphere with centre at source of disturbance evidently indicates the presence of secondary waves in the medium.

The object of the present paper is a brief examination of the socalled „secondary“ waves; they will be found to exhibit most peculiar properties. For the present purpose we shall examine the more general problem instead of the above particular one, the Hertzian waves; we concieve namely the latter as particular case of the general one

$$(2)\quad U = \frac{d\varphi_3}{dy} - \frac{d\varphi_2}{dz} \qquad V = \frac{d\varphi_1}{dz} - \frac{d\varphi_3}{dx} \qquad W = \frac{d\varphi_2}{dx} - \frac{d\varphi_1}{dy},$$

where $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ denote purely spherical wave-functions, that is, functions of the form

$$\varphi_1 = \frac{1}{r} f_1 (r \pm v t) \text{ etc.}$$

These values (2) for U, V, W satisfy the conditional equation

$$\frac{dU}{dx} + \frac{dV}{dy} + \frac{dW}{dz} = 0\ ^{1)},$$

which must hold between these quantities.

On the assumption that the functions f_1, f_2, f_3 are given in the form

$$f_1 = a_1 \sin \frac{2\pi}{\lambda}(vt - r) \text{ etc.},$$

we find, by formulae (2), the following expressions for the functions U, V, W:

$$U = \frac{2\pi}{\lambda r}(a_2 \gamma - a_3 \beta) \cos \omega + \frac{1}{r^2}(a_2 \gamma - a_3 \beta) \sin \omega$$

and analogous expressions for V and W, and then, by formulae (1), the following for the component electric moments

$$(3) \begin{cases} \frac{X}{D} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r}[a_1(\beta^2 + \gamma^2) - \alpha(a_2 \beta + a_3 \gamma)] \sin \omega \\ \qquad + \frac{2\pi}{\lambda r^2}[2a_1 - 3a_1(\beta^2 + \gamma^2) + 3\alpha(a_2 \beta + a_3 \gamma)] \cos \omega \\ \qquad + \frac{1}{r^3}[2a_1 - 3a_1(\beta^2 + \gamma^2) + 3\alpha(a_2 \beta + a_3 \gamma)] \sin \omega \end{cases}$$

and analogous expressions for Y and Z, where α, β, γ denote the direction-cosines of the vector, along which we are examining these oscillations or waves, and

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda}(vt - r).$$

The first terms of these expressions for the component electric moments represent the primary and the second (and third) terms the secondary wave. It is evident that for light waves proper or waves of wave length λ that is small compared with measurable distances from the source of disturbance — λ of the dimensions 10^{-3} mm — the second and third terms of these expressions for the moments will be very small compared with the first, so that they may thus be rejected not only at short distances from the source but also in its immediate proximity; in other words, we may conceive *all light waves* proper as *unaccompanied* by *secondary disturbances.* For electric waves, as the Hertzian, the second and third terms of the

1) Vgl. v. Helmholtz's lectures.

given expressions will vanish when compared with the first only at greater distances from the source; the *primary electric wave* will, therefore, be *accompanied* by a *secondary electric one* to a considerable distance from its source, the intensitiy of the latter remaining of the same order of magnitude as that of the former in the immediate proximity of the source, but decreasing somewhat more rapidly than that of the primary wave, as we recede from the same. On the otherhand, the secondary wave will evidently be represented approximately by the second terms alone of the given expressions, except in the very next proximity of the source; we shall, therefore, refer to the secondary wave as that represented by the terms of the second order of magnitude in $1/r$, unless otherwise specified.

It is now easy to confirm the general law „the total resultant electric oscillations take place at right angles to the total resultant magnetic ones that are accompanying them" for the given waves. It is also easy to show that both the primary electric oscillations and the magnetic ones are taking place here at right angles to their direction of propagation. On the otherhand, the secondary oscillations will be found to make arbitrary angles with their direction of propagation; the angle they make with that direction along any given vector r will evidently be

$$\cos(f_2, r) = \cos(f_2, x)\,\alpha + \cos(f_2, y)\,\beta + \cos(f_2, z)\,\gamma\,;$$

if we replace here these cosines by the quotients of the moments in question from formulae (3), we find

$$\cos(f_2, r) = \frac{2(a_1\,\alpha + a_2\,\beta + a_3\,\gamma)}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + 3\,(a_1\,\alpha + a_2\,\beta + a_3\,\gamma)^2}}\,.$$

It is evident from this formula that the secondary electric waves will be longitudinal along the vectors

$$\alpha : \beta : \gamma = a_1 : a_2 : a_3\,.$$

Along these vectors the primary waves will now vanish, and also the magnetic ones, by which the primary and secondary waves are otherwise accompanied. We can state this result in the general form: „In every system of electromagnetic waves, in which secondary waves appear, there is always a vector, along which the secondary wave is propa-

gated as a longitudinal wave; in which case it is then accompanied (along that vector) neither by a primary (electric) nor by a magnetic disturbance."

The more thorough examination of the above and similar systems of waves leads to the following general results:

1. Along those vectors, where the primary (electric) and the magnetic waves do not appear, the secondary wave is either longitudinal or it does not appear at all.

2. Along those vectors, where the secondary (electric) wave is transverse, its amplitude is independent of the direction-cosines and, conversely, in those regions, where the amplitude of the secondary (electric) wave is independent of the direction-cosines, the wave itself is transverse.

3. The transverse secondary wave is accompanied by a primary electric and a magnetic wave, whose amplitudes are independent of the direction-cosines, and, conversely, along those vectors, where the amplitudes of the primary (electric) and magnetic waves are independent of the direction-cosines, the secondary (electric) wave is transverse.

4. The electric oscillations represented by the terms of the third order of magnitude in $1/r$ make the same angle of oscillation with their direction of propagation as the secondary oscillations proper.

5. The electric and magnetic waves represented by terms not only of the same but also of different orders of magnitude in $1/r$ take place at right angles to each other; it would, therefore, be impossible to separate or pair off electric and magnetic waves of the same order by means of the property that they are taking place at right angles to one another.

6. Both the primary and the secondary waves obey the same laws of reflection and refraction as ordinary plane waves; whereas their amplitudes after reflection and refraction are determined by similar expressions to those for the amplitudes of reflected and refracted plane waves.

Reute, Ammersee.

(Eingegangen 30. August 1903.)

38. Das Vakuum als Isolator.

Von O. Lehmann in Karlsruhe.

John Walsh (1773), William Morgan (1785), Davy (1822) und Plücker (1859) glaubten durch ihre Versuche festgestellt zu haben, das vollkommene Vakuum lasse die Elektrizität nicht durch. Im Gegensatz hierzu ergaben Versuche von Hittorf (1868), daß der große Widerstand sogenannter absoluter Vakuumröhren lediglich auf ihren geringen Dimensionen beruht, durch welche die freie Ausbildung des negativen Glimmlichts und des Kathodendunkelraums beeinträchtigt wird. Unter Verwendung der größten technisch herstellbaren Rezipienten gelang es mir in der Tat bei Drucken, bei welchen in einer gleichzeitig an die Pumpe angeschlossenen Röntgenröhre Röntgenstrahlen auftraten, Entladungen schon mittels ganz mäßiger Spannungen (400—500 Volt) zu erhalten. Bei noch höherem Vakuum, in welchem der Kathodendunkelraum den ganzen Rezipienten (von ca. 60—70 cm Länge und 30 cm Weite) ausfüllte, gingen auch hier Entladungen selbst dann nicht mehr hindurch, wenn an einer Parallelfunkenstrecke die Schlagweite 16 cm betrug. Wäre es möglich, noch größere Rezipienten zu beschaffen, so wäre es sicher möglich, auch bei diesen minimalen Drucken — Anwendung hinreichend großer Elektroden vorausgesetzt — Entladungen oder Ströme selbst mittels der oben genannten sehr mäßigen Spannung zu erhalten, da nach Warburg (1887) der normale Kathodenfall unabhängig ist vom Druck des Gases.

Die Enge der Gefäße ist es auch, welche es unmöglich macht, mit gewöhnlichen elektrodenlosen Röhren oder kleinen evakuierten Kugeln den Entladungsgradienten dadurch zu bestimmen, daß man sie plötzlich einem geladenen Konduktor nähert oder davon entfernt, vorausgesetzt, daß die Verdünnung

soweit getrieben ist, daß sich Dunkelraum und Glimmlicht, welche hier ebenso entstehen wie in Röhren mit Elektroden, nicht mehr frei ausbilden können. Solche Röhren pflegen neu hergestellt nicht „anzusprechen", wohl aber, wenn einmal durch Anwendung eines übermäßig hohen Spannungsgefälles Entladung hervorgerufen und dadurch das Vakuum verschlechtert, somit die Dicke des Dunkelraumes vermindert wurde. Bei Anwendung großer elektrodenloser Rezipienten, welchen ein an Seidenschnur aufgehängter geladener großer Konduktor sich pendelnd nähert und entfernt, kann man deutlich erkennen, daß auch hier gelber Saum, Dunkelraum und blaues Glimmlicht ungefähr in gleichen Dimensionen auftreten, wie in Rezipienten mit Elektroden. Läßt man den Konduktor feststehen (oder verwendet äußere Elektroden) und bewirkt die Spannungsänderungen dadurch, daß man ihn an eine Wechselstromquelle, speziell einen Hochfrequenztransformator anschließt, so wird die Dicke des Dunkelraumes mit steigender Frequenz geringer, wie auch in Röhren mit Elektroden, die Entladungen erfolgen deshalb leichter, d. h. bei geringerem Spannungsgefälle, die dielektrische Festigkeit des Gases scheint vermindert.

Gleiches gilt für die Hittorf'sche „Ringentladung", welche entsteht, wenn durch eine das Vakuumgefäß umgebende Drahtspirale oder auch einfach einen Drahtring Hochfrequenzstrom hindurchgeleitet wird. Ebenso wie der pendelnde Konduktor bewirkt die in dem Ringe pendelnde Elektrizität das Auftreten von Entladungen, welche scheinbar in sich zurücklaufen und durch das Hin- und Herschießen magnetischer Kraftlinien bedingt sind, in Wirklichkeit aber, wie man bei Anwendung großer Rezipienten deutlich erkennen kann, von der Glaswand ins Innere gehen und ebenso wie gewöhnliche Entladungen mit der Bildung von gelbem Saum, Dunkelraum und blauem Glimmlicht verbunden sind, wobei der Dunkelraum nur deshalb eine geringe Dicke besitzt, weil die Wechselzahl der angewandten Ströme eine sehr große ist. Aus diesem Grunde ist auch der Spannungsabfall, bei welchem die Entladungen erfolgen, ebenso wie bei Röhren mit äußeren Elektroden ein geringerer, wodurch sich die Beobachtungen von Plücker (1858) und Hittorf (1884) erklären, daß durch „äußere" Elektroden oder „induzierende" Drahtspulen auch in Röhren, welche keinen

Strom zwischen den „innern“ Elektroden hindurchlassen, Entladung hervorgerufen werden kann. [1])

Nach Faradays disruptiver Theorie der Entladung soll diese eintreten, wenn das Spannungsgefälle die dielektrische Festigkeit des Gases übertrifft. Daß nun den genannten Versuchen zufolge die dielektrische Festigkeit scheinbar von den Dimensionen des Gefäßes abhängt, erscheint nur verständlich unter Beiziehung der Hypothese, daß bereits vor Eintritt der leuchtenden disruptiven Entladung eine lichtlose elektrische Strömung im Gase eintritt, welche durch Bildung elektrischer Luftschichten, speziell einer positiven Schicht an der Kathode, das elektrische Feld ändert oder, falls man die Faradayschen Vorstellungen fallen läßt und durch diejenigen der elektrolytischen Entladungstheorie ersetzt (der einzigen, welche bisher neben der disruptiven Theorie zur Erklärung der Gesamtheit der Erscheinungen verwendet wurde), die Beschaffenheit des Gases, indem die wenigen ursprünglich vorhandenen Ionen, welche den lichtlosen Strom vermitteln, so starke Bewegungsantriebe durch das Spannungsgefälle erhalten, daß sie durch ihre Stoßwirkung die Bildung neuer Ionen veranlassen und hierdurch die Leitungsfähigkeit des Gases rasch ins Ungemessene steigern.

Die disruptive Theorie soll unzureichend sein, weil die Kraft des Feldes nicht imstande ist, die elektrische Anziehung der zu neutralen Molekülen verbundenen Ionen (richtiger Elektronen, da Entladung auch in einatomigen Gasen stattfindet) zu überwinden. Indes nimmt die elektrolytische Theorie an, daß schon durch die Stoßwirkung der Wärmebewegung einzelne Ionen gebildet werden, somit wird dies auch möglich sein, wenn noch die Kraft des Feldes hinzukommt, und die bei dieser Spaltung der Moleküle oder Atome auftretenden Strahlungen werden bewirken, daß sofort neue Moleküle in solchen Zustand versetzt werden, daß sie durch Wir-

1) Bei hochevakuierten großen Rezipienten beobachtete ich, daß die sogenannten Ringentladungen den Gasdruck sehr stark erniedrigen, bei weniger stark evakuierten, daß eine Erhöhung eintritt, so daß dann infolge der Verminderung der Dicke des Dunkelraumes die Entladung wieder leichter hindurchgeht.

kung des Feldes zerfallen. Jedenfalls haben beide Theorien das gemeinsam, daß sie die Existenz eines der leuchtenden Entladung vorhergehenden lichtlosen Stromes annehmen, es muß also möglich sein, mag die eine oder andere Theorie zutreffen, diesen experimentell nachzuweisen.

Die bereits vorliegenden Versuche mit Vakuumelektroskopen (Dessaignes 1814, Davy 1822, Hittorf 1879, Worthington 1885, Pflaum 1900, O. Lehmann 1902) ließen erkennen, daß, wenn ein solcher Strom existiert, seine Stärke so gering sein muß, daß die Anwendung eines Galvanometers aussichtslos erscheint, ebenso auch die Verwendung der gebräuchlichen engen Vakuumröhren mit kleinen Elektroden. Ich benutzte deshalb als Vakuumgefäß ein elektrisches Ei von ca. 70 cm Höhe und 30 cm Weite, bestehend aus zwei in vertikaler Stellung aufeinander gekitteten tubulierten Luftpumpenrezipienten. In den oberen Tubulus war eine Elektrode eingesetzt, bestehend aus einer Aluminiumkugel (K) von 7 cm Durchmesser, in den unteren eine durch Barometerverschluß verschiebbare Sonde (S), bestehend aus einer auf ihrer unteren Hälfte mit Glas bedeckten Messingkugel von 2 cm Durchmesser. Die Zuleitungen beider Kugeln waren in Glasröhren eingeschlossen. Der größte Teil der inneren Wandung des elektrischen Eies war mit Drahtnetz (N) bedeckt, welches im allgemeinen (eventuell unter Zwischenschaltung eines Galvanometers oder Entladungselektrometers) zur Erde abgeleitet oder mit einem Elektrometer verbunden war. Zur Erzeugung eines axialen Magnetfeldes konnten über das Ei zwei Drahtrollen ($R\,R$) von je 1100 Windungen geschoben werden.

Zur Messung der Spannungen dienten Braunsche Elektrometer, derart abgeändert, daß sie kein Residuum mehr zeigten, welches bei diesen Versuchen sehr störend gewesen wäre.

I. Ladungsteilung.

Das einfachste Verfahren zur Erkennung des hypothetischen lichtlosen Stromes schien die Ladungsteilung zwischen einem geladenen kugelförmigen Konduktor K' und der Kugel K. Haben beide gleichen Durchmesser und finden keine Ladungsverluste durch mangelhafte Isolation statt, so muß nach der

üblichen Auffassung die Spannung, falls sie in Verbindung gesetzt werden, auf die Hälfte sinken. Dies würde auch zutreffen, falls die Verbindung ohne Energieverlust durch Funkenbildung hergestellt werden könnte. Tatsächlich erhielt ich, wenn *K'* auf 1000 Volt geladen war, in Luft von gewöhnlicher Dichte nur eine resultierende Spannung von ca. 300 Volt. Ganz dasselbe Ergebnis wurde erhalten, wenn das Ei auf 0,0015 mm Druck ausgepumpt war und zwar gleichgültig, ob positive oder negative Ladung verwendet wurde.

Bei der Spannung von 300 Volt finden also sicher keine Ladungsverluste durch lichtlose Ströme statt, ebensowenig erfolgt Bildung einer Doppelschicht an der Kathode. Allerdings ist diese Spannung noch erheblich verschieden von der Entladungsspannung, so daß immerhin die Möglichkeit bestände, daß unmittelbar vor der leuchtenden Entladung solche unsichtbare Ströme aufträten. Indes zeigte sich auch bei Drucken von 0,0034—0,008 mm und Spannungen von 2000—2300 Volt, welche der Entladungsspannung sehr nahe waren, bei der Ladungsteilung ein Rückgang der Spannung im gleichen Verhältnis auf 700—800 Volt ($^1/_3$ der anfänglichen Spannung).[1])

II. Zerstreuung.

Wurde nach der Ladungsteilung die Kugel *K'* wieder auf die Anfangsspannung gebracht und dann abermals mit der nun geladenen Kugel *K* für einen Moment verbunden, so nahm natürlich, infolge abermaliger Ladungsteilung, die Spannung von *K* einen etwas höheren Wert an. Man konnte so schrittweise die Spannung von *K* auf immer höheren Wert bringen und untersuchen, ob etwa hierdurch die Zerstreuung der Elektrizität anomal wurde, d. h. größer als in gewöhnlicher Luft. Dies war aber nicht der Fall, selbst wenn die Spannung bis zum Entladungswerte gesteigert wurde. Auch hieraus kann

1) Fortsetzung der Versuche zu noch höheren Spannungen (bei 0,001 mm Druck konnten bei positiver Ladung solche von mehr als 12 000 Volt dauernd erhalten werden) schien zwecklos, da durch die bei der Ladungsteilung entstehenden Funken unkontrollierbare Spannungsschwankungen bedingt sein konnten, außerdem aber die Verluste durch mangelhafte Isolation während der Dauer der Schwingungen der Elektrometernadel störend wurden.

man also schließen, daß der Entladung kein lichtloser Strom vorangeht. Wurde die Entladungsspannung erreicht, so fiel die Spannung plötzlich, oft erst nach einiger Zeit („Verzögerung"), bis zu einem Rest, welcher die Entladungsspannung bei Stromdurchgang darstellt. Derselbe war bei negativer Ladung erheblich größer als bei positiver. Die äußersten Spannungen, bis zu welchen *K* geladen werden konnte, waren natürlich vom Drucke abhängig, da bei niedrigen Drucken der dunkle Kathodenraum sich nicht mehr frei ausbilden konnte.

Bei 0,04 mm betrug diese Grenzspannung, falls das Drahtnetz abgeleitet war, ca. 500 Volt; bei 0,023 mm 610 Volt; bei 0,02 mm 1100 Volt; bei 0,008 mm 2200 Volt; bei 0,003 mm 3800 Volt; bei 0,0005 mm 8500 Volt. Meist waren die Grenzspannungen für positive und negative Ladung gleich, doch zeigten sich auch erhebliche Unterschiede und zwar war dann stets die positive Entladungsspannung größer. Überhaupt waren die beobachteten Grenzwerte keineswegs konstant; z. B. wurde bei 0,001 mm Druck und positiver Ladung einmal die Grenze 4700 Volt beobachtet, ein andermal 10000 Volt, in einem dritten Falle trat die Entladung auch bei 12000 Volt noch nicht ein. Auch die Werte der Verzögerung schwankten in weiten Grenzen.

III. Einfluß magnetischer Kräfte.

Wurden die eben beschriebenen Versuche wiederholt, wenn die erwähnten Magnetisierungsspulen *R R* (oder mindestens die obere derselben) vom Strom durchflossen waren, so ergab sich bei niedrigen Drucken eine bedeutende Änderung der Grenzspannung, während die Zerstreuung ungeändert blieb. Bei dem Druck 0,04 mm erniedrigte sich die Grenzspannung bei etwa 1 Amp. Magnetisierungsstrom auf ca. 470 Volt (sowohl für positive wie für negative Ladung); bei 0,018 mm auf 520 Volt; bei 0,01 mm auf ca. 1000 Volt; bei 0,008 und 0,002 mm ebenso, doch wurden auch noch niedrigere Werte bis herunter zu 400 Volt (bei positiver Ladung) und 900 Volt (bei negativer Ladung) beobachtet. Bei diesen sehr niedrigen Drucken kann man also die Ladung der Kugel durch Erregen des Magnetfeldes sofort bis auf einen (für positive Elektrizität kleinen, für negative großen) Rest zum Verschwinden bringen.

Da sich diese Wirkung des Magnetismus erst dann in auffälliger Weise geltend macht, wenn der Dunkelraum durch die Gefäßwände eingeschränkt wird, ein Dunkelraum aber vor Beginn der Entladung nicht sichtbar ist, so sprechen diese Versuche im Gegensatz zu den vorigen für das Vorhandensein eines lichtlosen Stromes vor Beginn der Entladung.

Mit Erhöhung der Stromstärke J in den Magnetisierungsrollen wächst in manchen Fällen die Erniedrigung der Grenzspannung E[1]), doch sinkt diese nicht unter die angegebenen, dem herrschenden Drucke p entsprechenden Werte; in andern Fällen wirkt das Magnetfeld gerade umgekehrt und erschwert die Entladung. Ferner wird der zurückbleibende Spannungsrest e mit steigender Magnetisierungsstärke im allgemeinen kleiner.

Beispielsweise wurden folgende zusammenhängende Werte beobachtet; wobei E die anfängliche Spannung bedeutet:

p	E	J	e
p = 0,040 mm	$E = +$ 500 Volt	$J =$ 1 Amp.	$e =$ 400 Volt
0,018 „	− 500 „	1 „	470 „
0,018 „	− 810 „	6 „	710 „
0,008 „	− 2000 „	1 „	1500 „
0,008 „	− 1700 „	1 „	1350 „
0,008 „	− 1500 „	1 „	1150 „
0,008 „	− 1500 „	5 „	980 „
0,008 „	− 1500 „	15 „	900 „
0,008 „	− 1500 „	25 „	880 „
0,008 „	− 1300 „	1 „	1020 „
0,008 „	− 1200 „	1 „	1050 „
0,008 „	− 1050 „	1 „	1000 „
0,008 „	− 1000 „	7 „	900 „
0,008 „	− 980 „	15 „	900 „
0,008 „	+ 420 „	1 „	350 „

Wird die Kugel K dauernd mit einer Stromquelle (Akkumulator, Batterie Leydener Flaschen mit eingeschaltetem Widerstand) von E Volt Spannung verbunden, so bewirkt Erhöhung der Stärke des Magnetisierungsstromes J Erhöhung der Stärke des Entladungsstromes i bis zu einem Maximum und sodann Verminderung derselben. Beispielsweise wurde gefunden:

1) Zuweilen ruckweise. Vgl. O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen p. 160 u. 386. Halle 1898.

p	E	J	i
p = 0,0820 mm	E = + 520 Volt	J = 1 Amp.	i = 0,0080 A
0,0820 „	− 520 „	1 „	0,0007 „
0,0180 „	+ 520 „	1 „	0,0070 „
0,0180 „	+ 520 „	4 „	0,0096 „
0,0180 „	+ 520 „	7 „	0,0101 „
0,0180 „	+ 520 „	12 „	0.1080 „
0,0180 „	− 520 „	1 „	0,0004 „
0,0180 „	− 520 „	7 „	0,0000 „
0,0100 „	+ 610 „	11 „	0,000 060 „
0,0100 „	+ 610 „	25 „	0,000 055 „
0,0100 „	− 610 „	25 „	0 „
0,0100 „	+ 660 „	9 „	0,000 115 „
0,0100 „	+ 660 „	18 „	0,000 080 „
0,0100 „	+ 660 „	25 „	0,000 060 „
0,0100 „	− 660 „	25 „	0 „
0,0100 „	+ 750 „	1 „	0,000 121 „
0,0100 „	− 750 „	6 „	0,000 143 „
0,0100 „	+ 750 „	6 „	0 „
0,0100 „	+ 900 „	1 „	0,000 220 „
0,0100 „	+ 900 „	4,5 „	0,000 176 „
0,0100 „	+ 900 „	14 „	0,000 203 „
0,0100 „	− 900 „	1 „	0,000 159 „
0,0100 „	− 900 „	4 „	0,000 110 „
0,0100 „	− 900 „	8 „	0,000 025 „
0,0100 „	− 900 „	12 „	0,000 015 „
0,0100 „	+ 1050 „	1 „	0,0003 „
0,0100 „	− 1050 „	1 „	0,0003 „
0,0080 „	+ 2250 „	1 „	0 „
0,0080 „	− 2250 „	1 „	0,0003 „
0,0080 „	− 2250 „	4 „	0,0005 „
0,0080 „	− 2250 „	10 „	0,0013 „

Mit Beseitigung des Magnetisierungsstromes verschwand auch der Entladungsstrom (in der Regel) oder es blieb ein Rest i_0 z. B. für

p	E	J	i	i_0
p = 0,0400 mm	E = + 470 Volt	J = 1 Amp.	i = 0,0090 Amp.	i_0 = 0,0061 Amp.
0,0400 „	+ 520 „	1 „	0,0130 „	0,0080 „
0,0400 „	− 520 „	1 „	0,0009 „	0,0000 „

Dieses Verhalten entspricht ganz dem Einfluß des Magnetismus auf schon vorhandene Entladung. Beispielsweise war bei p = 0,04 mm und E = − 470 Volt., die Stromstärke ohne magnetisches Feld = 0,000 15 Amp., die Dicke des Dunkel-

raumes = 10 cm; bei $J = 1$ Amp., $i = 0{,}0006$ Amp. (Dunkelraum 4 cm) und bei $J = 8$ Amp. erlosch die Entladung, nachdem der Dunkelraum auf 2,5 cm zusammengeschrumpft war.

Während sich nun unschwer Hypothesen ersinnen lassen, welche diesen Einfluß des Magnetismus *während* des Entladungsprozesses erklären, erscheint der Einfluß auf den Eintritt desselben völlig rätselhaft, wenn, wie die erst besprochenen Versuche ergaben, eine lichtlose Strömung vor der Entladung nicht vorhanden ist. Wie soll man sich z. B. deuten, daß ein Konduktor, welcher auf + 1300 Volt geladen, seine Ladung dauernd behält, sie sofort verliert, wenn ein schwaches Magnetfeld erregt wird, dessen Kraftlinien mit denen des elektrischen Feldes zusammenfallen und daß er in diesem Magnetfeld nicht einmal eine Ladung bis zu 420 Volt zu behalten vermag? Man könnte wohl daran denken, daß durch das Magnetfeld etwa die Struktur des Äthers und damit die dielektrische Festigkeit geändert wird, indes dem widerspricht die Tatsache, daß sich der merkwürdige Einfluß des Magnetismus nur dann geltend macht, wenn die freie Ausbildung des Kathodendunkelraumes und des Glimmlichtes durch die Gefäßwände beeinträchtigt wird.

Man wird also durch diese Ergebnisse dahin geführt, daß sich doch vor Eintritt der Entladung unsichtbare Strömungen vollziehen müssen, worauf unter anderem namentlich auch die Verzögerungserscheinungen hinweisen.

IV. Influenzwirkungen.

Im Hinblick auf diese Bedenken habe ich eine weitere Reihe von Versuchen ausgeführt, welche bezweckten, die Influenzwirkungen im Vakuum zu studieren. Würde z. B. die Kathode vor der Entladung infolge einer lichtlosen Entladung mit einer positiven Luftschicht umgeben, so müßte ihre Influenzwirkung auf einen isolierten Leiter natürlich geringer oder geradezu gleich Null sein, während die Anode mit verdoppelter Kraft wirken müßte, da sie nicht nur direkte Influenzwirkung ausübt, sondern auch indirekt durch Entsendung einer positiven Luftwolke an das negative Ende des influenzierten Leiters. Versuche dieser Art, bei welchen die Sonde S

als influenzierter Leiter diente, die Kugel K als elektrischer Konduktor und das zur Erde abgeleitete Drahtnetz N als Schutzhülle gegen etwaige Ladungen der Gefäßwände, ergaben ein durchaus negatives Resultat. Die Angaben des mit der Sonde S verbundenen Elektrometers blieben dieselben, mochte die Kugel K positiv oder negativ sein und waren hinsichtlich ihrer Größe bei verschiedenen Abständen von S und K ungefähr dieselben wie in Luft von gewöhnlicher Dichte, allerdings meist merklich kleiner. Die Versuche wurden sowohl in der Art ausgeführt, daß der konstant geladenen Kugel die Sonde aus größerer Entfernung genähert wurde oder so, daß sie in bestimmten Abstand gebracht und dann erst der Kugel Ladung mitgeteilt wurde, oder auch so, daß sie während der Influenzwirkung abgeleitet und der nach Zurückführung in die Anfangslage oder Entladung nach der Kugel entstehende Ausschlag gemessen wurde. Ferner wurden auch Kugel und Sonde vertauscht oder das Netz als influenzierender Körper gewählt. Auch der Fall wurde untersucht, daß der influenzierten Sonde schon von Anfang an eine gleichartige oder entgegengesetzte Ladung mitgeteilt war.

Auf Mitteilung der Resultate im einzelnen muß verzichtet werden, da sich eine Menge von Komplikationen ergaben, in erster Linie deshalb, weil beim Verschieben der Sonde durch Reibung ihrer Glasumhüllung an dem absperrenden Quecksilber störende Ladungen (zugleich mit Rückstandsbildung) auftraten, sodann weil bei der geringen Größe der influenzierten Kugel kleine Mängel der Isolation von großem Einfluß wurden.

Auch diese Versuche sprechen also gegen die Existenz lichtloser Ströme vor der Entladung.

Schluß.

Das tatsächliche Ergebnis der dargelegten Untersuchungen kann dahin ausgesprochen werden, daß, soweit die Empfindlichkeit der benutzten Apparate ein Urteil gestattet, bei Erhöhung der Spannung bis unmittelbar vor Eintritt der leuchtenden Entladung auch das unvollkommene Vakuum sich als vollkommener Isolator erweist, daß keine auch nur schwache, dauernde, lichtlose Strömung eintritt, auch keine vorüber-

gehende, welche etwa zur Bildung einer positiven Luftwolke um die Kathode führen würde. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, daß eine solche Strömung zugleich mit Beginn der Entladung eintreten könnte, sowie daß Anhäufung positiv elektrischer Luft während der Entladung an der Kathode stattfände. Die Versuche sprechen also in dieser Hinsicht weder gegen die disruptive, noch gegen die elektrolytische Theorie.

Schwer läßt sich aber nach letzterer das weitere Ergebnis verstehen, daß bei Ableitung der einen Elektrode die Entladungsspannung häufig bei positiver und negativer Ladung der anderen dieselbe ist und nichtsdestoweniger die positiven und negativen Lichterscheinungen ebenso grundsätzlich voneinander verschieden sind wie in anderen Fällen; daß sich an der Anode keine Kanalstrahlen und kein dunkler Raum von gleicher Art wie an der Kathode zeigen, daß die negativen Glimmstrahlen sich parallel den magnetischen Kraftlinien stellen, das positive Glimmlicht dagegen senkrecht zu denselben angeordnet escheint und dergleichen mehr. [1]) Direkt zu widersprechen scheint der Theorie auch die Abnahme der Dicke des Dunkelraumes mit wachsender Frequenz bei Wechselströmen und die geringe Verschiedenheit bei Ausbildung des Dunkelraumes an metallischen Elektroden und an Glaswänden. Da die Theorie die Entstehung des Dunkelraumes dadurch erklärt, daß derselbe von den Ionen (entsprechend der geradlinigen Fortpflanzung der Kathodenstrahlen) frei durchlaufen wird, also wohl sehr viel weniger Gas enthält als der übrige Entladungsraum, so habe ich versucht, diese hypothetischen Dichtigkeitsänderungen der Gasmasse dadurch nachzuweisen, daß ich das eine von zwei hoch evakuierten großen elektrischen Eiern von Strom durchfließen ließ und dann plötzlich auch durch das andere

---

1) Derselbe Unterschied der Lichterscheinungen zeigt sich in freier Luft bei der Glimmentladung an einer Spitze gegen eine weit abstehende große zur Erde abgeleitete Platte, wobei nicht der Einwand erhoben werden kann, daß nur für einen kurzen Moment die Verschiedenheit besteht und dann in Folge der wachsenden Zahl von Ionen die weitere Ionenbildung nur noch an der Kathode erfolgt. Allerdings ist hier die positive Spannung erheblich größer als die negative, doch zeigt sich in der Beschaffenheit der positiven Lichterscheinungen auch nicht eine Annäherung an die der negativen.

Strom leitete. Bei der großen Empfindlichkeit der Entladungen gegen geringe Druckänderungen bei hohem Vakuum hätte sich die Verdrängung des Gases aus dem zweiten Ei durch den mehr als die Hälfte des Inhalts einnehmenden Dunkelraum deutlich bemerkbar machen müssen. Dies war indes nicht der Fall.

Karlsruhe, 29. August 1903.

(Eingegangen 31. August 1903.)

Zusätze bei der Korrektur.

1. Während des Druckes erschien in der physikalischen Zeitschrift **4.** p. 811 eine Abhandlung von Lecher (vom 12. Oktober), welche die Seite 288 dargelegte Auffassung über das Wesen der vermeintlichen *Ringentladung* bestätigt. (Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. **47.** p. 483. 1892; Elektrizität und Licht p. 299. Braunschweig 1895; Elektrische Lichterscheinungen p. 49. Halle 1898; Elektrische Entladungen in Meyers Konversationslexikon. 6. Aufl. 1903.)

2. Während des Druckes veröffentlichte G. C. Schmidt (Ann. d. Phys. **12.** p. 622. 1903) eine Abänderung der elektrolytischen Theorie, auf welche das Seite 297 Gesagte nur zum Teil zutrifft. Gegenüber der bisherigen (vgl. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902) hat die neue Theorie den Nachteil, daß sie im Wesentlichen nur den großen Widerstand des Kathodendunkelraumes (durch Mangel an Ionen) erklärt. Ein Vergleich des genannten Werkes mit meinem Buche über Entladungen und den ergänzenden Abhandlungen in Wied. Ann. **63.** p. 285. 1897; Ann. d. Phys. **6.** p. 661. 1901; **7.** p. 1. 1902 u. Verh. d. Karlsruher Nat.-Ver. **15.** p. 33. 1902 läßt übrigens erkennen, daß auch die frühere elektrolytische Theorie noch keineswegs auf alle Erscheinungen angewendet wurde.

39. Über sogenannte Heiligenscheine und andere gleichen Ursachen entspringende Erscheinungen.

Von **A. v. Obermayer** in Wien.

Im Jubelbande der Poggendorffschen Annalen definiert E. Lommel in einer Abhandlung: „Über den Lichtschein um den Schatten des Kopfes" die bezügliche Erscheinung mit den folgenden Worten: „Wenn man bei hellem Sonnenscheine seinen Schatten im Grase, auf einem Getreide- oder Stoppelfelde, auf geackertem Erdreiche, überhaupt auf rauher Fläche betrachtet, so sieht man, besonders deutlich bei niedrigem Stande der Sonne, den Schatten des Kopfes umgeben von einem schwachen Lichtscheine, welcher sich gewöhnlich über dem Scheitel weiter erstreckt als zu beiden Seiten. Diese Erscheinung, welche Heiligenschein genannt worden ist, verschwindet, wenn der Schatten eine ganz ebene Fläche trifft. Einen sehr hellen Lichtschein beobachtet man, wenn der Kopfschatten auf betautes Gras fällt. Jeder Beobachter sieht nur seinen eigenen Schatten mit dieser Glorie geschmückt, nicht aber denjenigen seiner Begleiter. Hieraus folgt, daß man es mit zwei verschiedenen Erscheinungen zu tun hat, nämlich erstens mit dem schwachen Lichtscheine auf trockenen, rauhen Flächen, und zweitens mit dem viel helleren, welcher auf betauten Wiesen wahrgenommen wird und als Wirkung der Tautropfen zu der vorigen hinzukommt." [1])

Major von Winterfeld zu Niden in der Uckermark [2]) hat

---

1) Alle Fälle, bei welchen um den Schatten des Kopfes, wie beim sogenannten Brockengespenst, farbige Ringe auftreten, sind nicht als Heiligenscheine zu bezeichnen. So z. B. sind in einer Ablandlung von Tait: Glories Haloes Coronae seen from Ben Nevis Observatory. Proceedings of the Royal Soc. of Edinburgh **14.** p. 314 u. ff. mit Plate XII, bis auf Fig. 3, durchwegs Beugungserscheinungen angeführt und nicht Heiligenscheine, wie nach dem Titel des Referates in den Beiblättern **16.** S. 122 zu vermuten wäre.

2) v. Winterfeld, Gilberts Ann. **18.** p. 57. 1804.

sich, anknüpfend an den Aufsatz eines Reisenden im Deutschen Merkur vom März 1783, mit dieser Erscheinung beschäftigt, verschiedene von anderen versuchte Erklärungen angeführt und endlich selbst eine Erklärung gegeben, welcher Lommel zustimmte, welcher aber von Brandes [1]) entgegengetreten wurde. In allen den vorliegenden Publikationen ist nur der lichte Schein um den Schatten des Kopfes erwähnt. Tatsächlich tritt aber *dieser lichte Schein stets in Begleitung eines dunklen Saumes am inneren Schattenrande* auf, und dieser gehört ebenso zum Wesen der Erscheinung, wie der erstere. Auf betauten Wiesen kommt der durch die Tautropfen gebildete lichte Schein, wofür Lommel eine sehr zutreffende *Erklärung gegeben hat, hinzu.*

Das Auftreten des lichten und dunklen Saumes an der Schattengrenze ist indessen, wie eine einfache Beobachtung bei gutem Sonnenschein lehrt, nicht an die Rauhigkeit der Fläche gebunden. Man sieht diese Säume auch auf ganz ebenen Böden, auf Asphaltböden, ja selbst auf Papierflächen, und zwar bei jedem Stande der Sonne, auch zur Mittagszeit. Diese Säume umziehen nicht nur die Kontur des eigenen Schattens, sondern auch jene des Schattens eines Begleiters, sie lassen sich an den Schatten von Hauskanten oder anderer feststehender Gegenstände verfolgen. Bei längere Zeit fortgesetzter Betrachtung der Schattengrenze werden diese Säume deutlicher, und insbesondere scheint sich der helle Saum mit der Dauer der Beobachtung zu verbreitern.

Auch die scharf begrenzten Schatten, welche das elektrische Bogenlicht auf Wandflächen erzeugt, zeigen diese Säume in Gestalt feiner, die Kontur begleitender Linien.

Geradezu überraschend treten solche Säume längs der Kontur eines Gebirgszuges nach Sonnenuntergang auf. Der lichte Saum ist am deutlichsten dort ausgeprägt, wo die Sonne hinter dem Gebirge verschwand. Der dunkle Saum zieht sich breit zu beiden Seiten, fast merkbarer als der begleitende lichte Saum hin; das tiefe Schwarzblau desselben hebt sich vom dunklen Blau der Berge deutlich ab. Minder schön, aber auch deutlich sichtbar sind diese Säume an Dach- und Häuser-

1) Brandes, Gilberts Ann. **19.** S. 366, und Gehler, Phys. Wörterbuch **5.** p. 439.

kanten, insbesondere wenn dieselben längere gerade Linien bilden.

Endlich sieht man die Konturen fett gedruckter schwarzer Buchstaben oder dicker schwarzer Striche auf lichtem Grunde von diesen Säumen eingefaßt, besonders deutlich bei schlechter Akkommodation des Auges und starker Belichtung.

In dem letzteren Fall kann man sich durch Abdecken des Randes sofort überzeugen, daß es sich um eine subjektive Erscheinung handelt. Schiebt man ein schwarzes Papier von der hellen Seite, mit der Kante parallel zum Saume, ein, so daß der helle Rand gerade verdeckt wird, so verschwindet der dunkle Saum längs der Papierkante, bleibt aber am nicht abgedeckten Rande bestehen.

H. Seeliger [1]) in München findet in einer naturgetreuen zeichnerischen Darstellung des teilweise verfinsterten Mondes von L. Weinek ein dunkles Band in der Nähe der Trennungslinie, welches sich durch Abdecken als subjektiv erweist.

Im vorigen Sommer habe ich mit einem Stereoskopapparate den Schatten desselben und des bedienenden Beobachters auf betautem Grase aufgenommen. Die Säume umziehen die Konturen der Schatten des Apparates und des Beobachters, sie sind subjektiv. Der vom Tau herrührende Schein umgibt bloß den Schatten des Apparates, nicht jenen des Beobachters, er ist eine Reflexerscheinung der Sonne in den Tautropfen.

Ich habe im Ederschen Jahrbuche für 1900 angeführt, daß die in Rede stehende Erscheinung die Folge eines von E. Mach [2]) mittels rotierender Scheiben nachgewiesenen physiologischen Gesetzes sei, welches dieser Forscher in folgender Form ausgesprochen hat:

Überall dort, wo die Lichtkurve einen Knick hat, erscheint die Stelle heller oder dunkler als die Umgebung. Heller ist die Stelle, wenn die Knickung gegen die Abszissenachse konkav, dunkler, wenn die Knickung gegen die Abszissenachse konvex ist.

---

1) H. Seeliger, Abhandl. d. kgl. bayr. Akad. d. Wissensch. in München. II. Kl. 19. II. Abt. p. 398.

2) E. Mach, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 52. p. 303. 1866.

Mach hat für die Stärke e der subjektiven Empfindung, welche hier der simultanen Kontrastwirkung entspringt, bei einer Belichtungsintensität i den folgenden Ausdruck angegeben:

$$e = a \log\left(\frac{i}{b} \pm k \frac{\left(\frac{d^2 i}{d x^2}\right)}{i}\right),$$

worin a und b die sogenannten Fechnerschen Konstanten, k eine von Mach hinzugefügte Konstante ist. Das obere Zeichen ist bei konkaver Krümmung, das untere bei konvexer Krümmung zu nehmen. Hiernach ist der *zweite Differentialquotient der Belichtungsintensität* nach der Koordinate für die Stärke der subjektiven Empfindung an der betreffenden Stelle entscheidend. Zu demselben Resultate gelangte, von Mach ganz unabhängig, H. Seeliger [1]) in seinen Untersuchungen über die Vergrößerung des Erdschattens bei Mondfinsternissen, welche hiernach ein physiologisches Phänomen ist.

Da die Lichtkurve beim Übergange vom Kernschatten zum Halbschatten konvex, und bei jenem vom Halbschatten zur vollbeleuchteten Fläche konkav ist, treten an diesen Stellen beziehungsweise dunkle und lichte Säume auf. *Die Lehre vom Schatten wäre zweckmäßigerweise in diesem Sinne zu ergänzen.*

An der Schattenerscheinung eines von einer Gasflamme beleuchteten Lineals, welches gegen einen weißen Grund schief gestellt ist, lassen sich diese Säume aufzeigen. Sie lassen sich selbstverständlich fixieren, wenn der Schatten auf eine photographische Platte geworfen wird. [2])

Auch Seeliger hat (l. c. p. 398) auf diese Säume an der Grenze von Kern- und Halbschatten hingewiesen, und die sogenannten Fommschen Streifen, die bei Versuchen, die Röntgenstrahlen zu beugen, erhalten wurden, gehören hierher.

Das Auftreten der Säume an der Kontur breiter dunkler Striche (Fig. 1) auf hellem Grunde ist eine Folge der Irradiation, die selbst bei genauester Akkommodation zufolge der Farbenzerstreuung und des Astigmatismus des Auges eintritt und durch Zerstreuungskreise auf der Netzhaut entsteht. Das

---

1) H. Seeliger, Abhandl. d. kgl. bayr. Akad. d. Wissensch. in München. II. Kl. **19.** II. Abt. p. 397.

2) J. M. Eders Jahrbuch 1900. p. 146. Fig. 38.

Licht breitet sich dabei von der hellen Fläche über den dunklen Grund aus, während das Dunkle sich über den Rand in das Helle hinein verbreitert. Statt einer Lichtkurve *a d c b* (Fig. 2), welche senkrecht zum Rande *c* der hellen Fläche *m c* abfällt, erhält man eine Kurve *a f b*[1]), die in der Nähe von *a*, konkav gebogen, zu einem hellen Streifen, in der Nähe von *b*, konvex gebogen, zu einem dunklen Streifen Veranlassung gibt. Bei unvollkommener Akkommodation, wie dieselbe bei großer

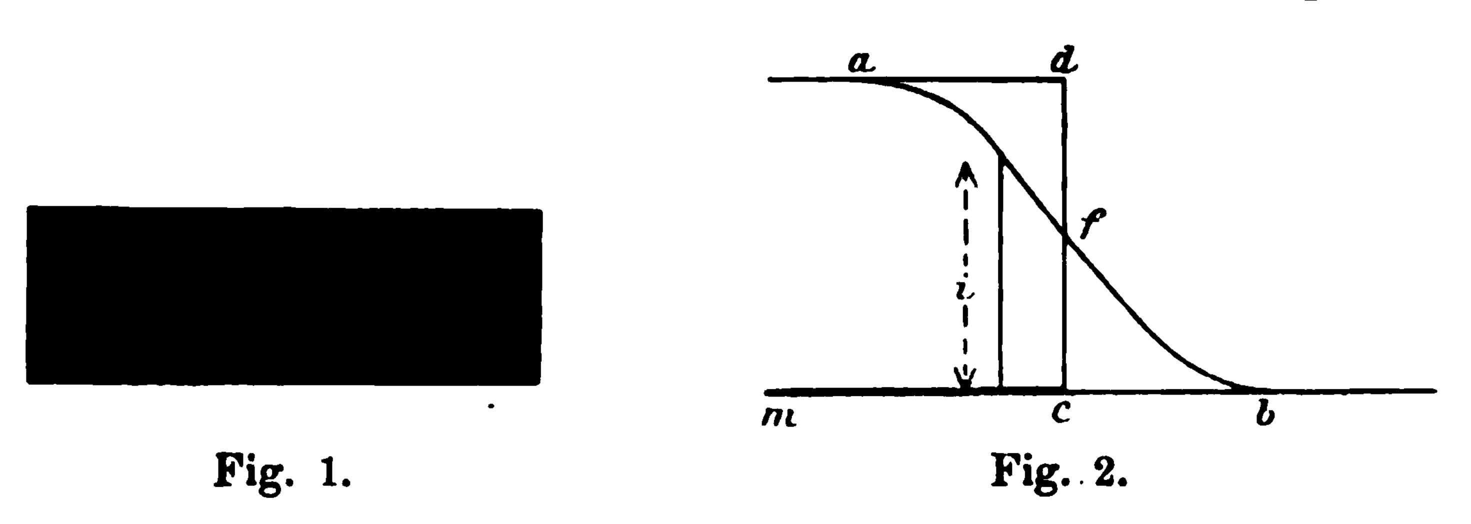


Fig. 1. Fig. 2.

Annäherung des Auges eintritt, erscheint der Rand verwaschen und wie der Halbschatten von den beiden Säumen eingefaßt. Große Helligkeit der Beleuchtung ist der Erscheinung günstig.

Im Ederschen Jahrbuche 1900 habe ich nachgewiesen, daß die lichten Säume um die positiven Bilder dunkler Gegenstände auf hellem Hintergrunde, die mitunter als mechanische Halation, von den Franzosen als Silhouettage bezeichnet werden, subjektive und keine Entwickelungserscheinungen sind. Besonders deutlich erhielt ich die Silhouettage bei der Aufnahme von Personen, die gut erleuchtet waren, mit Nebel als Hintergrund, auf dem Hohen Sonnblick. Es ist nicht unmöglich, daß unter solchen Umständen auch um den Kopf einer Person ein solcher lichter Schein gesehen werden kann. In der Literatur konnte ich hierüber nur eine Bemerkung in einem Konversationslexikon ohne Quellenangabe finden, worin unter dem Stichwort „Heiligenschein" eine solche Erscheinung mit der Bemerkung erwähnt wird, daß dieselbe subjektiver Natur sei.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, daß das Auge zufolge der Kontrastwirkung bei vielen andern Gelegenheiten die Helligkeit unrichtig schätzt. So erscheint[2]) der

1) H. v. Helmholtz, Physiologische Optik § 13. p. 167.
2) J. M. Eders Jahrbuch p. 205. 1901.

von schwarzen Strichen durchzogene Schatten einer Stricknadel, welche von einer parallelen Spalte beleuchtet ist, beiderseits von sehr hellen Säumen umgeben, die gegen die außerhalb verlaufenden Beugungsfransen an Helligkeit zuzunehmen scheinen. Durch Abdecken der Fransen in einem Positiv der photographierten Erscheinung verschwindet die Abtönung und macht einer gleichförmigen Erleuchtung Platz. Ich habe die Positive von Kollodiumnegativen abgenommen, welche ich im Jahre 1868 im physikalischen Institute der Wiener Universität unter der Direktion Stefans aufnahm, als Ludwig Boltzmann dort Assistent war, und welche ich als ein Andenken an jene Zeit aufbewahrt habe.

(Eingegangen 31. August 1903.)

40. De verandering van de grootheid *b* der toestandsvergelijking als quasi-verkleining van het molekuul.

Door J. D. van der Waals in Amsterdam.

In het verslag der koninklijke Akademie van Amsterdam heb ik in een mededeeling, getiteld: „De vloeistoftoestand en de toestandsvergelijking" (Juni 1903), trachten aan te toonen, dat de groote verschillen, die tusschen experiment en theorie bestaan in den gang der isothermen van een stof, grootendeels wegvallen als men de grootheid *b* met het volume variabel stelt. Ik heb daarin doen opmerken dat men die verkleining van *b* met kleiner-wordend volume op tweeërlei wijzen zou kunnen opvatten, n. l. 1° als een werkelijke volume-vermindering, door samendrukking ten gevolge van de botsingen met de omringende molekulen en 2° als een quasi-verkleining door het elkander bedekken der afstandssferen. Daar ik in de genoemde mededeeling voornamelijk ben uitgegaan van het denkbeeld eener reëele verkleining, zal ik in deze korte mededeeling als tegenhanger uitgaan van het denkbeeld eener quasi-verkleining.

Voorloopig schijnt het mij niet mogelijk te beslissen, welke der tweeërlei beschouwingswijzen voor de oorzaak dezer variabiliteit van *b* de ware is. Misschien werken zij beide samen. Een nauwkeurig experimenteel onderzoek van een één-atomige stof zal hierover voorzeker veel licht kunnen doen opgaan.

Voornamelijk door de onderzoekingen van Boltzmann schijnt het zeker dat zulk een quasi-verkleining bestaat. Ik schreef daarover in bovengenoemde mededeeling een enkel woord, dat ik mij veroorloof hier aan te halen.

„Boltzmann zich in zijn Vorlesungen baseerende op de onderstelling dat de toestand van evenwicht, dus van maximum-entropie, samenvalt met den waarschijnlijksten toestand, heeft daarbij moeten in acht nemen de kans van samenvallen van

de afstandssferen: en door de uitdrukking welke hij voor de maximum-entropie op deze wijze vond te vergelijken met

$$R\int\frac{dv}{v-b}$$

(de entropie in den evenwichtstoestand volgens de toestandsvergelijking) was hij in staat gesteld de waarden te bepalen van enkele coëfficiënten in de uitdrukking:

$$b = b_g\left\{1 - \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right) + \beta\left(\frac{b_g}{v}\right)^2 \text{ enz}\right\}.$$

Deze methode is een indirekte. Ik zelf had beproefd deze coëfficiënten te bepalen door rechtstreeks den invloed van het samenvallen der afstandssferen op de grootte van den druk na te gaan. De waarden der coëfficiënten, welke volgens deze twee verschillende methoden gevonden werden, verschilden. Later heeft mijn zoon[1]) aangetoond, dat ook volgens de rechtstreeksche methode de waarde van α, als men den invloed op den druk anders opvat, dan ik gedaan had, gelijk aan die van Boltzmann gevonden wordt. En sedert ben ik geneigd de coëfficiënten volgens Boltzmann's berekening als juist aan te nemen.“

Nu is mijn doel in de volgende bladzijden aan de eigenschappen van het kritisch punt de waarde der grootheden α en β door berekening te ontleenen. Voor zoover dit namelijk mogelijk is.

Voor zeer groote waarden van v kan men als benadering stellen:

$$b = b_g\left(1 - \alpha\frac{b_g}{v}\right). \tag{1}$$

De waarde der grootheden α, β enz neemt volgens de afleiding zeker af en waarschijnlijk snel. Zoolang nu $b_g/v < 1$ zullen wij ons voor de berekening van b met weinig termen kunnen vergenoegen, en als b_g/v een kleine breuk is, zal dat aantal zoo beperkt kunnen zijn dat (1) de waarde van b nauwkeurig genoeg wedergeeft. Nu weten wij echter niet vooraf hoe groot b_g/v voor het kritisch punt is, en wij zijn dus ook niet zeker dat als wij deze waarde van b aannemen, de

1) J. D. van der Waals Jr., Verslag Kon. Akad. van Wetenschappen **11**. p. 640. 1902.

waarde van α uit de eigenschappen van dat punt berekend, dicht genoeg bij de ware waarde liggen zal. En strikt genomen zal de aldus berekende waarde het niet tot volledige beslissing kunnen brengen of bijvoorbeeld $\alpha = 3/8$ is, zooals uit Boltzmann's berekening volgt of gelijk aan $^{15}/_{32}$, zooals uit mijn berekeningen volgde. Dit zou evenmin het geval zijn, als wij meer termen in de reeks voor b behouden hadden. Daar de opvolgende termen echter afwisselend positief en negatief zijn laat het zich verwachten dat de ware waarde van α zal liggen tusschen die, welke men door berekening vindt, als men een vorm voor b aanneemt, waarin alleen α voorkomt, en een waarin α en β beide voorkomen.

Stellen wij dus eerst:

$$b = b_g\left(1 - \alpha \frac{b_g}{v}\right),$$

dan is

$$\frac{db}{dv} = + \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^2$$

en

$$- v\frac{d^2 b}{d v^2} = 2\,\alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^2.$$

Daar in het kritisch punt

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T \text{ en } \left(\frac{d^2 p}{dv^2}\right)_T$$

gelijk 0 zijn, heeft men de drie vergelijkingen

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$0 = \frac{RT\left(1 - \frac{db}{dv}\right)}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}$$

en

$$\frac{\frac{d^2 b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} + 2\,\frac{1 - \frac{db}{dv}}{v - b} = \frac{3}{v}.$$

Stelt men $b_g / v = x$, dan vindt men ter berekening van x_k (de waarde van $\alpha x_k^2 = u$ stellende)

$$x_k = \frac{1 + 6u - 3u^2}{3 - u}.$$

Wij kunnen een tweede vergelijking tusschen x_k en u vinden, als wij de waarde van pv/RT voor het kritisch punt bekend stellen. Voor vele stoffen is de waarde van dat produkt circa $0,275 = \frac{11}{40}$ gevonden. Voorloopig stellen wij ze voor door het teeken k. Wij hebben dan:

$$k = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{vRT}$$

of

$$k = \frac{v}{v-b} - \frac{1}{2}\left(\frac{v}{v-b}\right)^2 \left(1 - \frac{db}{dv}\right).$$

Hieruit volgt de vergelijking:

$$2k(1 - x_k + u)^2 = 1 - 2x_k + 3u,$$

welke met

$$x_k = \frac{1 + 6u - 3u^2}{3 - u}$$

dienen kan om x_k en u te berekenen.

Een stel waarden, n. l. $u = 1$ en $x_k = 2$ voldoet aan beide vergelijkingen, maar voor $x = 2$ is de voor b gekozen approximatieve waarde zeker niet meer als een benadering te beschouwen. Dit stel van waarden moet dus verworpen worden.[1]) Van het stel dat overblijft levert de vergelijking:

$$8k(1 - u)^3 = (3 - u)(1 - 3u)$$

de waarde voor u.

Deze waarde hangt dus van de grootheid k af. Mocht $k = 3/8$ zijn, dan is $u = 0$. Dit is de bekende waarde van $(pv/RT)_k$ als b invariabel genomen wordt. Voor $u = 0,2$ wordt de waarde van k gelijk aan 0,2735; dus zoo dicht bij de waarneming dat wij deze waarde van $u = 0,2$ als juist kunnen aannemen; was $u = 0$ dan zou $x_k = {}^1/_3$ zijn gevonden. Met $u = 0,2$ vinden wij

$$x_k = 0,743.$$

---

1) Dit stel beantwoordt aan

$$v = b \text{ en } \frac{db}{dv} = 1.$$

Uit $u = \alpha \varkappa_k^2 = 0{,}2$ vinden wij dan $\alpha = 0{,}361$, dus zeer dicht bij de door Boltzmann berekende waarde van $3/8$.[1])

Mit deze waarde van

$$\varkappa_k = 0{,}743 \text{ en } u = \alpha \varkappa_k^2 = 0{,}2,$$

vinden wij

$$\left(\frac{b}{v}\right)_k = 0{,}543\,, \quad R\,T_k = 0{,}283 \frac{a}{b_k} = \frac{7{,}641}{27}\frac{a}{b_k}$$

en

$$p_k = 0{,}04203 \frac{a}{b_k^2} = \frac{1}{23{,}8}\frac{a}{b_k^2}.$$

Voor b_k vinden wij dan:

$$b_k = \frac{R\,T_k}{p_k}\frac{0{,}042}{0{,}283} \text{ of circa } b_k = \frac{R\,T_k}{7\,p_k}.$$

Hadden wij b niet variabel gesteld dan geldt voor b de waarde $R\,T_k / 8\,p_k$. Maar is b inderdaad variabel, dan is de uit $R\,T_k / 7\,b_k$ berekende waarde niet de waarde van b_g, dus de waarde van b voor zeer verdunde gassen. Deze kan dan berekend worden uit

$$\frac{b_k}{b_g} = 1 - \alpha \varkappa_k = 0{,}731.$$

Misschien ligt hierin een vingerwijzing voor de verklaring van het meermalen opgemerkte, dat de a en b uit de kritische grootheden berekend niet volkomen aan de samendrukbaarheid der gassen beantwoorden.

Al het bovenstaande zou evenzeer gelden als a en b temperatuurfunctiën zouden zijn. Om te zien in hoever het noodig is ze afhankelijk van de temperatuur te stellen, maken wij gebruik van het kenmerk, dat bij de kritische temperatuur de waarde van dp / dT voor de verzadigde dampen gelijk is aan $(\partial p / \partial T)_v$. Wij vinden voor $(\partial p / \partial T)_v$ de waarde:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{R\,T}{(v-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_v - \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v,$$

en dus

$$\frac{T\,dp}{p\,d\,T} = \frac{R\,T}{p\,v}\frac{v}{v-b} + \frac{R\,T^2}{p\,(v-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_v - \frac{T}{p\,v^2}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v.$$

1) Zie o. a. Arch. Néerl. Ser. II. 8. p. 285.

Schrijven wij voor deze laatste vergelijking:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{1}{k}\frac{v}{v-b} + \Delta .$$

Wij kunnen nu nagaan of

$$k\,\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$$

grooter of kleiner is dan $(v/v-b)_k$. Volgens de hierboven gegeven waarde van

$$\left(\frac{b}{v}\right)_k = 0{,}543, \text{ is } \left(\frac{v}{v-b}\right) = 2{,}188.$$

Met $k = 0{,}2735$, zou als Δ gelijk 0 was de waarde van

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$$

gelijk aan 8 gevonden worden. Stellen wij dat het experiment daarvoor de waarde 7 heeft geleverd, dan moet dus Δ negatief zijn; wat als a niet van T afhangt voor $(\partial b/\partial T)_v$ een negatieve waarde zou eischen. Is b niet van T afhankelijk, iets wat volgens het denkbeeld van quasi-verkleining te wachten is, dan zou a met T moeten toenemen. En dit laatste is zeker zeer onwaarschijnlijk en tegen ieders verwachting. Deze moeielijkheid blijft bestaan ook als men voor b een meer benaderde waarde aanneemt dan hierboven geschied is.

Stellen wij nu:

$$b = b_g\left[1 - \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right) + \beta\left(\frac{b_g}{v}\right)^2\right],$$

dan is

$$1 - \frac{b}{v} = 1 - x + \alpha x^2 - \beta x^3$$

$$\frac{db}{dv} = \alpha x^2 - 2\beta x^3$$

$$-v\frac{d^2 b}{dv^2} = 2\alpha x^2 - 6\beta x^3 .$$

Dan wordt de vergelijking, welke ter bepaling van het kritisch volume dient, de volgende:

$$3x - 1 - 5\alpha x^2 + 7\beta x^3 = (2\alpha x^2 - 6\beta x^3)\frac{1 - x + \alpha x^2 - \beta x^3}{1 - \alpha x^2 + 2\beta x^3} .$$

Voor $(pv/RT)_k = k$ vindt men dan:

$$2k(1 - x + \alpha x^2 - \beta x^3)^2 = 1 - 2x + 3\alpha x^2 - 4\beta x^3.$$

Nemen wij weder $\alpha x^2 = u$, en stellen wij $\beta x^3 = w$, dan kunnen wij deze twee vergelijkingen de volgende gedaante geven:

$$x_k = \frac{(1 - 11w - 8w^2) + u(6 + 9w) - 3u^2}{3 - u}$$

en

$$2k(1 - x_k + u - w)^2 = (1 - 4w + 3u - 2x_k).$$

Wij kunnen nu rekenen drie onbekenden te hebben, n. l. x_k, u en w. Deze twee vergelijkingen zijn dus niet voldoende om ze te berekenen. Wij zouden uit de door het experiment geleverde waarde van

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$$

een derde vergelijking kunnen bijvoegen. Maar alleen als wij a en b van T onafhankelijk zouden mogen stellen. En daar wij daarvan niet zeker zijn, zullen wij deze derde vergelijking moeten ontberen. Wij zullen dan ook voorloopig w als bekend aannemen. Er is weder een stel van waarden van x_k en u, dat aan beide vergelijkingen voldoet, maar verworpen moet worden, n. l.

$$u = 1 + 2w \text{ en } x_k = 2 + w.$$

Na eliminatie van dat stel, vindt men ter berekening van u:

$$\frac{8k}{3} = \frac{\left(1 - \frac{u}{3}\right)(1 - 3u + 8w)}{(1 - u + 2w)^3}.$$

Voor kleine waarden van w, en die moeten wij aannemen, neemt bij de zelfde waarde van k, de grootheid u met w toe. Wij zullen dus u iets grooter dan vroeger moeten vinden.

Voor $w = 0{,}01$ wordt:

$$x_k = \frac{0{,}8892 + 6{,}09u - 3u^2}{3 - u}$$

en

$$\frac{8k}{3} = \frac{\left(1 - \frac{u}{3}\right)(1{,}08 - 3u)}{(1{,}02 - u)^3}.$$

Aan deze vergelijking voldoet voor dezelfde waarde van k van vroeger $u = 0{,}23$ en daaruit volgt $x_k = 0{,}77$, en $\alpha = 0{,}38$. Berekenden wij uit $w = 0{,}01$ de waarde van β, dan zouden wij slechts circa $^1/_3$ of $^1/_4$ vinden van de theoretische waarde. Dat wij minder moeten vinden, is uit het weglaten van nog verwaarloosde termen in de waarde van b vooraf af te leiden. Voor de waarde van $(v / v - b)_k$ vinden wij een nog iets grootere waarde dan vroeger n. l.

$$\frac{1}{1 - x_k + u - w} = 2{,}22\,.$$

Zouden wij dit op koolzuur mogen toepassen dan vinden wij met $v_k = 0{,}0042$, $b_k = 0{,}0023$. Maar deze waarde van b is dan zeer veel kleiner dan b_g, welke volgens de hierboven gevonden betrekking, $b_k / b_g = 0{,}731$, circa $0{,}00315$ zou bedragen.

(Eingegangen 9. September 1908.)

41. Über die Verteilung einer nicht dissoziierenden Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von G. Jäger in Wien.

In der Abhandlung: „*Die Hypothese van't Hoffs über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie*"[1]) hat Herr L. Boltzmann gezeigt, daß sich für den osmotischen Druck in analoger Weise eine kinetische Theorie geben läßt, wie für den Druck eines Gases. Desgleichen können wir für die Molekeln einer Substanz in flüssiger Lösung das *Maxwellsche Verteilungsgesetz* der Geschwindigkeiten voraussetzen. Unter diesen Annahmen wollen wir im folgenden *nach der kinetischen Theorie die Verteilung einer nicht dissoziierenden Substanz zwischen zwei einander berührenden Lösungsmitteln geben, welche sich gegenseitig nur sehr wenig lösen.*

Wie die Molekeln einer Flüssigkeit aufeinander Anziehungskräfte ausüben, durch welche allein deren Zusammenhalt vorstellbar wird, so müssen auch zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz Anziehungskräfte bestehen, da sich letztere sonst aus der Flüssigkeit vollständig verflüchtigen würde. Im Innern des Lösungsmittels halten sich diese Kräfte nach allen Richtungen des Raumes im Gleichgewicht. Die Molekeln der gelösten Substanz bewegen sich also gerade so, als würden auf sie gar keine Kräfte wirken. An der Oberfläche der Lösung hingegen erfährt die gelöste Substanz einen Zug gegen das Innere. Um eine Molekel der gelösten Substanz aus der Lösung zu entfernen, ist daher ein bestimmter Arbeitsaufwand nötig, welcher der Verdampfungswärme analog ist, die notwendig ist, um eine Flüssigkeitsmolekel in Dampf zu verwandeln. Bringen wir eine Molekel der gelösten Substanz in die Lösung, so wird die entsprechende Arbeit wiedergewonnen.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 474. 1890. Nachtrag l. c. 7. p. 88. 1891.

Grenzen zwei Lösungsmittel, die sich nur wenig mischen, aneinander, so können die Molekeln der gelösten Substanz nach beiden Richtungen die Trennungsfläche durchsetzen. Im allgemeinen wird dabei nach der einen Richtung eine Arbeit aufgewendet werden müssen, die in entgegengesetzter immer wieder gewonnen wird.

Wir denken uns eine horizontale Trennungsfläche. Es wird dann zwischen den beiden Lösungen Gleichgewicht herrschen, wenn in der Zeiteinheit durch die Einheit der Trennungsfläche gleichviel Molekeln der gelösten Substanz von oben nach unten und von unten nach oben wandern. Von der gelösten Substanz, auf die sich im weiteren alle Angaben beziehen, seien in der Volumeneinheit der unteren Lösung N Molekeln, in jener der oberen N' vorhanden. Die Zahl der Molekeln, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von oben nach unten passieren können, ist dann

$$\text{(I)} \qquad \frac{N'\bar{u}}{2},$$

wobei $\bar{u}$ den Mittelwert der positiven Geschwindigkeitskomponenten der Molekeln senkrecht zur Trennungsebene vorstellt. In entgegengesetzter Richtung wandern entsprechend

$$\text{(II)} \qquad \frac{N}{\alpha\sqrt{\pi}} \int\limits_{\sqrt{\frac{2a}{m}}}^{\infty} u\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\, du = \frac{N\alpha}{2\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{2a}{m\alpha^2}}$$

Molekeln.[1]) Wir akzeptieren also das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten und bezeichnen mit a jene Arbeit, welche zur Überwindung der Molekularkräfte notwendig ist, wenn eine Molekel durch die Trennungsebene von unten nach oben geht.

Für das Gleichgewicht muß nun I = II, d. h.

$$(1) \qquad N' = N e^{-\frac{2a}{m\alpha^2}}$$

sein, da $\bar{u} = \alpha/\sqrt{\pi}$ ist.

1) Vgl. z. B. G. Jäger, Ann. d. Phys. 11. p. 1073 ff. 1903.

Setzen wir

$$\frac{2a}{m\alpha^2} = \frac{rJ}{RT},$$ [1]

so haben wir unter r die Differenz der Lösungswärmen in den beiden verschiedenen Lösungsmitteln zu verstehen, wenn die Lösungen so verdünnt sind, daß bei weiterer Verdünnung keine Wärmetönung mehr stattfindet. J ist das mechanische Wärmeäquivalent, R die Gaskonstante.

Aus (1) erhalten wir

$$\frac{N}{N'} = e^{\frac{rJ}{RT}}. \tag{2}$$

Unter der Voraussetzung entsprechend verdünnter Lösungen ist r von der Konzentration unabhängig. Es ist daher bei konstanter Temperatur T $e^{rJ/RT}$ eine von der Konzentration der Lösung unabhängige Größe, und wir erhalten den *Nernstschen Satz, daß für nicht dissoziierende Substanzen das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Lösungsmitteln unabhängig von der Menge der gelösten Substanz ist.* Gleichzeitig erfahren wir, in welcher Weise sich dieses Verhältnis mit der Temperatur ändert, vorausgesetzt, daß die Lösungswärmen als Funktionen der Temperatur bekannt sind. Wir erkennen auch, daß der Satz, wie es tatsächlich der Fall ist, nur für verdünnte Lösungen gilt.

---

1) l. c. p. 1080.

(Eingegangen 10. September 1903.)

42. Über die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen.

Von **J. J. van Laar** in Amsterdam.

I.

Bekanntlich hat Prof. van der Waals[1]), ausgehend von der Theorie der zyklischen Bewegung, einen Ausdruck hergeleitet, welcher bei zusammengesetzten Molekülen die Veränderlichkeit der Größe b seiner Zustandsgleichung mit dem Volumen angibt. Beschränken wir uns auf den Fall *zweiatomiger* Moleküle, so ergab sich für die „Zustandsgleichung des Moleküls“:

$$(1) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2} + \frac{d P_b}{d b}\right)(b - b_0) = R T,$$

wo die Größe b_0 das Volumen des Moleküls ist, wenn die beiden Atome sich bei ihrer Bewegung einander so nah wie möglich gekommen sind. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Atome sich in der Richtung ihrer Verbindungslinie — also *radial* — hin und her bewegen, und nicht, daß dieselben sich in kreisender Bewegung, wie die einzelnen Sterne eines Doppelsternes z. B., um einander herum bewegen.

Dieser Umstand ist wichtig, denn er führt zu dem Ergebnis, daß die kinetische Energie der Atome L_a das *Drittel* ist von derjenigen der Moleküle L_m, und das spiegelt sich wiederum ab in dem Ausdruck für die Entropie, für welche (bis auf eine Konstante) gefunden wird:

$$\eta = R\left[\log (v - b) T^{3/2} + \log (b - b_0) T^{1/2}\right],$$

sodaß der Exponent von T im zweiten logarithmischen Gliede nicht $^3/_2$, sondern $^1/_2$ wird.

Man findet dann weiter für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen aus $C_v = T(\partial \eta / \partial T)_v$:

---

1) J. D. van der Waals, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, März, April und Mai 1901; Arch. Neérl. (Livre jubilaire offert à J. Bosscha), p. 47 ff.

$$(2) \qquad C_v = R\,T\left[\frac{2}{T} - \frac{1}{v-b}\left(\frac{d\,b}{d\,T}\right)_v + \frac{1}{b-b_0}\left(\frac{d(b-b_0)}{d\,T}\right)_v\right].$$

Es ist jetzt die Frage inwiefern b und vielleicht auch b_0 *Temperatur*funktionen sind.

Setzen wir mit van der Waals den Ausdruck $d\,P_b/d\,b$, welcher offenbar mit den Kräften zusammenhängt, welche die Atome im Molekül zusammenhalten, proportional $b - b_0$. Diese Annahme besagt bei radialer Bewegung der Atome, wodurch das Molekül die Gestalt eines Doppelzylinders bekommt, daß die Atomkräfte proportional der Amplitude $r - r_0$ wirken. Es wird also gesetzt:

$$\frac{d\,P_b}{d\,b} = \alpha\,(b - b_0),$$

und daher kann statt (1) geschrieben werden:

$$\left[p + \frac{a}{v^2} + \alpha\,(b - b_0)\right](b - b_0) = R\,T.$$

Bei unendlich großem Volumen wird dieses offenbar:

$$(3) \qquad \alpha\,(b_g - b_0)^2 = R\,T,$$

so daß — wenn α keine Temperaturfunktion ist, und die Herleitung der Formel (1) aus der Theorie der zyklischen Bewegung fordert, daß P_b keine direkte Temperaturfunktion sei — die Größe $b_g - b_0$ notwendig proportional $\sqrt{T}$ sein muß. Nun denkt sich van der Waals b_0 unveränderlich; dann muß aber b_g in der angegebenen Weise von T abhängig sein. Nach einer Bemerkung von D. Berthelot liefert jedoch die Erfahrung für das Verhältnis zwischen der Temperatur, wobei ein Gas in äußerst verdünntem Zustande dem Boyleschen Gesetze folgt, und der kritischen Temperatur, den Wert 2,93 bis 2,98. Das aber fordert b_g zwischen diesen weit auseinander liegenden Temperaturen = konstant, welche Annahme theoretisch für den Wert dieses Verhältnisses 2,9 liefert. Es kann somit b_g keine Temperaturfunktion sein, und es bleibt nichts anderes übrig, als daß b_0 eine solche ist.

Bei *Wasserstoff*, wo ich die neue van der Waalssche Gleichung für b an den Ergebnissen der Amagatschen Versuche prüfte[1], fand ich denn auch nur dann eine gute Über-

---

1) J. D. van der Waals, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, April 1903.

einstimmung, wenn b_g = konstant ist, und b_0 *genau* in der nach (3) geforderten Weise von T abhängig angenommen wird. Und es ist der Zweck dieses Aufsatzes, noch einen weiteren Beweis beizubringen, daß in der Tat b_0 in dieser Weise von T abhängt.

Daß b_0 mit der Temperatur veränderlich ist, und zwar bei niedrigen Temperaturen *größer* ist als bei höheren, kann so gedeutet werden, daß die Atome sich einander bei höherer Temperatur näher kommen können, als bei niedrigerer.

Bei höheren Temperaturen scheint die größere Geschwindigkeit der Atome die Ätherhülle stärker zu komprimieren, als bei niedrigeren Temperaturen. Auch wird vielleicht bei niedrigeren Temperaturen diese die Atome umgebende Ätherhülle dichter sein, als bei hohen Temperatren.

Daß b_0 mit der Temperatur veränderlich ist, hat auch schon van der Waals bei CO_2 gefunden[1]; und in seiner letzten Abhandlung[2] weist dieser Gelehrte darauf hin, daß die Tatsache, daß $(dp/dT)_v$ nicht vollkommen konstant ist, diese Annahme rechtfertigt.

Setzen wir (3) in die Gleichung (1) ein, so wird dieselbe:

$$\left[p + \frac{a}{v^2} + RT\frac{b - b_0}{(b_g - b_0)^2}\right](b - b_0) = RT,$$

oder mit

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b}:$$

$$\frac{b - b_0}{v - b} = 1 - \left(\frac{b - b_0}{b_g - b_0}\right)^2. \tag{4}$$

Und das ist die von van der Waals hergeleitete Gleichung, welche bei zweiatomigen Molekülen die Abhängigkeit der Größe b von v, b_g und b_0 angibt. Da b_0 eine Temperaturfunktion ist, so wird auch b von T abhängig sein.

II.

Wir wollen jetzt weiter gehen und den Ausdruck (2) für C_v näher betrachten.

---

1) J. D. van der Waals, Arch. Neérl. (2) 4. p. 267.

2) J. D. van der Waals, De vloeistoftoestand en de toestandsvergelijking, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, Juli 1903.

Bei $v = \infty$ wird

$$\frac{1}{v-b} = 0, \quad b = b_g,$$

und es wird daher:

$$(5) \qquad C_{v=\infty} = R\left[2 + \frac{T}{b_g - b_0}\,\frac{d(b_g - b_0)}{dT}\right].$$

Setzt man nun nach (3):

$$(3a) \qquad b_g - b_0 = \sqrt{\frac{R}{\alpha}T} = \sqrt{\gamma T},$$

so wird

$$\frac{T}{b_g - b_0}\,\frac{d(b_g - b_0)}{dT} = \tfrac{1}{2},$$

und wir bekommen:

$$(6) \qquad C_{v=\infty} = R(2 + \tfrac{1}{2}) = \tfrac{5}{2}R,$$

in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung bei zweiatomigen verdünnten *Gasen.*

Man sieht hierbei deutlich, daß nur die Annahme, daß $b_g - b_0$ in der angegebenen Weise von T abhängt, zu dem richtigen Ergebnis $C_{v=\infty} = 5$ führt.[1]) Nur bleibt dabei unentschieden, ob b_g oder b_0 eine Temperaturfunktion ist.

Bei sehr kleinen Volumen (*Flüssigkeiten* unweit des Erstarrungspunktes) nähert sich nach (4) $b - b_0/v - b$ der Einheit, und die Gleichung (2) wird in diesem Falle:

$$(7) \qquad C_{v=b} = R\left[2 - \frac{T}{b - b_0}\,\frac{db_0}{dT}\right].$$

Und hierin liegt der oben erwähnte weitere Beweis, daß b_0 eine Temperaturfunktion sein muß, und nicht b_g. Denn wäre b_0 konstant, so wäre auch C_v bei Flüssigkeiten konstant $= 4$, während die Erfahrung lehrt, daß C_v unweit des Erstarrungspunktes bei zweiatomigen Stoffen etwas größer als $2 \times 6 = 12$ ist.

[Wir erinnern daran, daß das Dulong-Neumannsche Gesetz für den *festen* Zustand fast genau den Wert 12 fordert.]

---

1) J. D. van der Waals hat bei CO_2 statt $(b_g - b_0)^2$ die Größe α proportional T angenommen, damit die Größe $T/p.dp/dT$ bei der kritischen Temperatur mit dem experimentell gefundenen Wert übeinstimme. Dann aber wird $b_g - b_0$ unabhängig von T, und es gibt die Formel (2) nicht mehr den richtigen Wert für $C_v = \infty$, es wäre denn, daß andere Voraussetzungen über die Atombewegung gemacht werden.

Nach (3a) wird nun, wenn b_g = konstant:

(3b) $$-T\frac{d\,b_0}{d\,T} = \tfrac{1}{2}(b_g - b_0),$$

und daher:

(8) $$C_{v=b} = R\left(2 + \frac{1}{2}\frac{b_g - b_0}{b - b_0}\right) = R\left(2 + \frac{1}{2z}\right),$$

wenn wir

(a) $$\frac{b - b_0}{b_g - b_0} = z$$

setzen.

Nun geht für den flüssigen Zustand die Zustandsgleichung über in

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = R\,T,$$

oder da angenähert

$$R\,T_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_g},$$

in

$$\frac{b_g(v - b)}{v^2} = \frac{8}{27}\frac{T}{T_k}.$$

Aus (a) geht hervor:

$$b = b_0 = (b_g - b_0)\,z,$$

und da nach (4)

$$v - b = \frac{b - b_0}{1 - z^2},$$

somit mit Vernachlässigung höherer Potenzen von z angenähert $v - b = b - b_0$ ist, so wird auch

$$v - b = (b_g - b_0)\,z,$$

und

$$v = b_0 + 2\,(b_g - b_0)\,z.$$

Wir bekommen also:

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_k} = \frac{b_g(b_g - b_0)\,z}{[b_0 + 2\,(b_g - b_0)\,z]^2}.$$

van der Waals nahm nun in seiner letzten, schon oben zitierten Abhandlung an, daß die Größe b_0 im Flüssigkeitszustande in der Nähe des Erstarrungspunktes nicht weit von $\frac{1}{2}\,b_g$ entfernt ist. Dadurch wird, wenigstens angenähert:

(9) $$\frac{8}{27}\frac{T}{T_k} = \frac{2\,z}{(1 + 2\,z)^2}.$$

Hätte man nicht $b_g = 2 b_0$, sondern allgemein $b_g = n b_0$ gesetzt, so wäre statt (9) gekommen:

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_k} = \frac{n(n-1)z}{(1+2(n-1)z)^2}. \tag{9a}$$

Nun liegt der Schmelzpunkt T_0 bei *zweiatomigen* Substanzen in der Nähe von $\frac{1}{2} T_k$. Der Wert von z ist alsdann $= \frac{1}{9}$. Die Relation (8) ergibt nunmehr mit diesem Wert für z:

$$C_{v=b} = R(2 + 4\tfrac{1}{2}) = 6\tfrac{1}{2} R, \tag{10}$$

in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

So wurde bei flüssigem H_2 der Wert $2 \times 6{,}4 = 12{,}8$ gefunden. Und auch bei flüssiger Luft fand man das nämliche.

Wir weisen nochmals darauf hin, daß nach (7) nur die Annahme, daß b_0 in der durch (3b) angegebenen Weise von T abhängt, in Verbindung mit $b_g = 2(b_0)_{T=T_0}$ und $T_0 = \frac{1}{2} T_k$, zu diesem richtigen Ergebnis führt.

Die spezifische Wärme von zweiatomigen Flüssigkeiten (Assoziation und dergleichen ausgeschlossen) ändert sich somit bei abnehmender Temperatur und Volumen von $\pm 2\frac{1}{2} R$ bei der kritischen Temperatur bis zu $\pm 6\frac{1}{2} R$ in der Nähe des Erstarrungspunktes.

Wir bemerken noch, daß die Differenz $b - b_0$ wegen der Vergrößerung von b_0 mit sinkender Temperatur *schneller* abnimmt, als wenn b_0 keine Temperaturfunktion wäre.

Jetzt werden wir den *allgemeinen* Ausdruck für C_v herleiten. Wenn wir die Gleichung (4) in der Gestalt

$$\frac{1}{v-b} = \frac{1}{b-b_0} - \frac{b-b_0}{(b_g-b_0)^2}$$

nach T differenzieren, so bekommt man:

$$\frac{db}{dT}\left[\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{1}{(b-b_0)^2} + \frac{1}{(b_g-b_0)^2}\right] =$$

$$\frac{db_0}{dT}\left[\frac{1}{(b-b_0)^2} + \frac{1}{(b_g-b_0)^2}\right] + \frac{2(b-b_0)}{(b_g-b_0)^3} \cdot \frac{d(b_g-b_0)}{dT},$$

oder nach Multiplizierung der beiden Glieder mit $T(b-b_0)^2$, und mit Rücksicht auf (4) und (a):

$$T\frac{db}{dT}\left[(1-z^2)^2 + 1 + z^2\right] = T\frac{db_0}{dT}(1+z^2) + 2z^3 . T\frac{d(b_g-b_0)}{dT}.$$

Die Gleichung (2) geht dadurch über in

$$C_v = R\left[2 + \frac{z^2}{b-b_0}\,\frac{(1+z^2)\,T\dfrac{d\,b_0}{d\,T} + 2\,z^3\,.\,T\dfrac{d\,(b_g-b_0)}{d\,T}}{2 - z^2 + z^4} - \frac{1}{b-b_0}\,T\frac{d b_0}{d\,T}\right],$$

d. h. in

$$C_v = R\left[2 + \frac{\dfrac{z^4}{b_g-b_0}\,T\dfrac{d\,(b_g-b_0)}{d\,T} - \dfrac{1-z^2}{b-b_0}\,T\dfrac{d\,b_0}{d\,T}}{1 - \frac{1}{2}z^2 + \frac{1}{2}z^4}\right].$$

Nun ist jedenfalls nach (3a):

$$T\frac{d\,(b_g-b_0)}{d\,T} = \tfrac{1}{2}(b_g - b_0),$$

so daß *ganz allgemein*:

$$C_v = R\left[2 + \frac{\frac{1}{2}z^4 - \dfrac{1-z^2}{b-b_0}\,T\dfrac{d\,b_0}{d\,T}}{1 - \frac{1}{2}z^2 + \frac{1}{2}z^4}\right]. \tag{11}$$

Für $v = \infty\,(z = 1)$ wird dieses $C_v = 2\frac{1}{2}R$, und bei sehr kleinen Volumen nähert sich (11) mit Rücksicht auf (3b) zu

$$C_v = R\left[2 + \frac{\frac{1}{2}z^4 + \dfrac{1-z^2}{2\,z}}{1 - \frac{1}{2}z^2 + \frac{1}{2}z^4}\right] = R\left(2 + \frac{1}{2\,z}\right),$$

wenn wir höhere Potenzen von z vernachlässigen.

Ich weise bei dieser Gelegenheit darauf hin, daß die Gleichung (4) die Zustandsgleichung eines Körpers bei niedrigen Temperaturen (in flüssigem Zustande) transformiert in

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b_0) = R\,T(2 - z^2),$$

so daß bei $z = 0$ das zweite Glied $= 2\,R\,T$ wird. Wie schon van der Waals bemerkte, kann das so gedeutet werden, daß die Atome im Molekül sich als einzelne Moleküle verhalten. Dabei muß jedoch ins Auge gefaßt werden, daß die Größe C_v sich *nicht* dem Werte 6, wie bei dissoziierten *Gasen*, nähert; viel weniger dem Werte 12, wie das Dulong-Petitsche Gesetz erfordert, sondern wie wir oben sahen, sich dem Werte 4 nähert, wenn $d\,b_0/d\,T = 0$, und dem Werte 13, wenn $d\,b_0/d\,T$ der Beziehung (3b) gehorcht.

III.

Daß in der Tat die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei dem Erstarrungspunkte immer etwas größer gefunden

wird als im festen Zustande, geht aus folgenden Beispielen, welche leicht zu vermehren wären, genügend hervor.

	flüssig	fest
Quecksilber	6,7	6,4
Silber	8,1	6,0 – 8,1
Zinn	7,8	6,7
Blei	8,2	7,0
Brom	8,6	6,7
Schwefel	7,5	5,4
Phosphor	6,4	5,4

Die spezifischen Wärmen sind für 1 Atom berechnet.

In der jetzt folgenden Tabelle ist der Quotient T_0 / T_k bei mehreren Körpern verzeichnet.

Zweiatomige Körper.

	$T_k - 273$	$T_0 - 273$	$\frac{T_0}{T_k}$
H_2	$-242°$	$-252,5°$	0,54
N_2	-146	-209	0,50
Cl_2	145	-102	0,41
Br_2	302	-7	0,46
HCl	52	-114	0,49
NO	$-93,5$	-167	0,59
CO	-140	-203	0,52

Wie man sieht, nähert sich das Verhältnis zwischen der Erstarrungstemperatur und der kritischen Temperatur in der Tat 0,5. Nur Cl_2 ist etwas zu niedrig, NO etwas zu hoch.

Bei *drei-* und *mehr*atomigen Körpern sind die Abweichungen größer.

	t_k	t_0	$\frac{T_0}{T_k}$
N_2O	36°	$-100°$	0,56
CO_2	31	-57	0,71
CS_2	275	-113	0,29
SO_2	157	-78	0,45
H_2O	365	—	0,43
H_2S	100	-89	0,49
H_2Se	137	-68	0,50

	t_k	t_0	$\frac{T_0}{T_k}$
NH_3	130,5°	$-75°$	0,49
PCl_3	285,5	-112	0,29
$*AsCl_3$	356	-18	0,41
CH_4	-89	-186	0,47
CCl_3	284	-25	0,45
$CHCl_3$	260	-70	0,38
$*SiBr_4$	383	-14	0,39
$SnCl_4$	319	-33	0,41
Cy_2	124	-34	0,60

Besonders CO_2, CS_2, PCl_3 weichen bedeutend ab. Auffallend ist es jedoch, daß auch bei vielen drei-, vier- und fünfatomigen Körpern das Verhältnis T_0/T_k so oft zwischen 0,4 und 0,5 liegt. (Bei $AsCl_3$ und $SiBr_4$ ist T_k nicht durch direkte Beobachtung, sondern durch Berechnung gefunden).

Verzeichnen wir noch die folgenden Körper.

	t_k	t_0	$\frac{T_0}{T_k}$
N_2O_4	171	− 15	0,47
C_2H_4	11	−175	0,35
*$C_2H_4Br_2$	365	9	0,44
$(C_2H_5)_2O$	196	−117	0,33
$CH_3 \cdot COOH$	322	17	0,49
C_6H_6	290	4	0,49
C_6H_5Cl	361	− 40	0,37

Auch hier gibt es Körper, welche für das Verhältnis T_0/T_k nahezu 0,5 ergeben. (Bei $C_2H_4Br_2$ ist T_k wiederum durch Berechnung gefunden.)

Nimmt man für J_2 und O_2 den Wert 0,50 an, so würde t_k beim Jod, da $t_0 = 114^0$, etwa 500^0 C. betragen. Für Sauerstoff, wo $t_k = -118^0$, würde der Erstarrungspunkt bei ungefähr -193^0 C. gefunden werden müssen.

IV.

Wir haben gesehen, daß der Ausdruck (8) für $C_{v=b}$ den Wert $6\frac{1}{2}R$ liefert, wenn $z = {}^1/_9$, $T_0 = \frac{1}{2}T_k$, unter Annahme von $b_g = 2(b_0)_{T=T_0}$.

Wäre nun aber die Gleichung (4) noch gültig für Temperaturen unterhalb T_0, wo der Körper in den festen Zustand übergegangen ist, so würde auch (8) gültig bleiben, und dann näherte sich C_v bei sehr niedrigen Temperaturen, da $z = 0$ wird, zu ∞.

Das widerstreitet jedoch der Erfahrung, daß erstens in dem festen Zustand C_v immer etwas niedriger ist als im Flüssigkeitszustande, und zweitens, daß C_v bei abnehmender Temperatur nahezu konstant bleibt, z. B. $= 2 \times 6$ bei zweiatomigen festen Körpern. Wohl ist oft eine geringe Abnahme

zu konstatieren, aber niemals eine Zunahme, wie doch die Formel (8) unbedingt fordern würde. Es sind sogar bedeutende Abnahmen bekannt, wie beim Kohlenstoff, Bor, Silizium u. A., wo das aber auf eine weitgehende Komplexbildung bei niedrigeren Temperaturen hindeutet.[1])

Wir kommen also zu der Überzeugung, daß für den festen Zustand eine ganz andere Zustandsgleichung gilt, als für den flüssigen und gasförmigen Zustand. In der Nähe von $T = \frac{1}{2} T_k$, wo C_v im flüssigen Zustande dem Werte im festen Zustande so nahe kommt — wenigstens bei zweiatomigen Körpern — scheint somit mit der Molekül- und Atombewegung etwas ganz besonderes zu geschehen. Der ungeordnete Zustand des flüssig-gasförmigen Aggregatzustandes (geordnet nur in *statistischem* Sinne) geht über in den geordneten Zustand des *kristallinisch*-festen Aggregatzustandes, im Gegensatz zu dem *glasartig*-festen Zustande, welcher als eine (metastabile) Fortsetzung, nur mit sehr großer Viskosität, des flüssigen Zustandes gedacht werden muß.

Wie sich aber die Zustandsgleichung des festen Zustandes gestaltet, ist eine Frage, auf welche jetzt nicht näher eingegangen werden kann. Ein klares Bild von der Bewegung der z. B. zwei) Atome im Molekül, und von der Anordnung und Bewegung der Moleküle im kristallinischen Körper wird dabei jedenfalls unerläßlich sein.

1) Auch die Tatsache, daß die spezifische Wärme des Eises für 18 g nicht $= 3 \times 6 = 18$, sondern nur $= 9$ ist, weist darauf hin, daß das gewöhnliche, bei 0° C. aus Wasser entstandene Eis wahrscheinlich ganz aus Doppelmolekülen besteht.

(Eingelangt 12. September 1903).

43. Über eine Methode, das spezifische Gewicht sehr verdünnter Lösungen zu bestimmen.

Von **Gustav Mie** in Greifswald.

---

1. Das spezifische Gewicht sehr verdünnter wässeriger Lösungen von Elektrolyten ist sicher eine Größe, die man möglichst genau kennen muß, wenn man die Eigenschaften der Ionen näher studieren will. Denn aus ihr kann man (bis auf eine für alle Ionen gleiche additive Konstante, die zunächst noch unbekannt bleibt), das scheinbare Volumen berechnen, das ein Grammäquivalent des Ions im ganzen einnimmt. Unter dem scheinbaren Volumen verstehe ich die Summe aus dem wirklichen Volumen der Ionen und der (negativen) Volumenänderung, die das Wasser durch Elektrostriktion in ihrem elektrischen Felde erleidet. Es ist wohl als sicher zu erwarten, daß diese Größe mit dem elektrischen Leitvermögen des betreffenden Ions in einem engen Zusammenhang steht.

F. Kohlrausch[1]) hat gezeigt, daß bei den einwertigen einatomigen Ionen der Temperaturkoeffizient eine Funktion des Leitvermögens selber ist. Es ist zu erwarten, daß ähnliches für das scheinbare Volumen gilt, und daß man damit Anknüpfungspunkte für eine kinetische Theorie der elektrolytischen Lösungen gewinnt. Ich faßte daher die Absicht, das Äquivalentvolumen der einwertigen, einatomigen Ionen bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

F. Kohlrausch und Hallwachs[2]) haben gezeigt, daß man das spezifische Gewicht sehr verdünnter Lösungen am genauesten nach der Methode des Auftriebes bestimmen kann. Um eine gleichmäßige Benetzung des Aufhängefadens zu er-

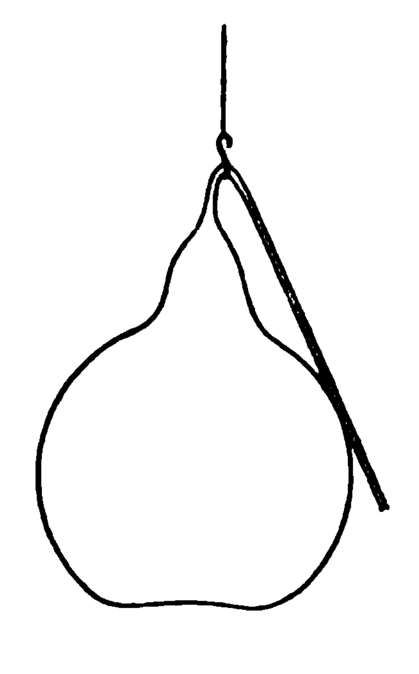
---

1) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. Wissensch. p. 572. 1902.

2) F. Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. 50. p. 118. 1893; 53. p. 15. 1894.

reichen, nimmt man am besten einen Platinfaden, der erst platiniert und dann ausgeglüht ist.[1]) Man mußte aber bei Benutzung eines Glühkörpers wegen der großen Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Wasser die Temperatur auf $^1/_{1000}{}^0$ C. genau ablesen und alle Wägungen, die natürlich bei sehr abweichenden Temperaturen gemacht werden mußten, auf eine Temperatur reduzieren. Um sehr genaue Wägungen mit einem sehr großen Schwimmkörper zu machen, mußte Kohlrausch[1]) sich sogar auf Temperaturen in der Gegend von 6° C. beschränken, wo die Ausdehnung von Glas und Wasser wenig voneinander abweichen.

Man vermeidet diese Schwierigkeit, wenn man als Schwimmkörper einfach reines Wasser nimmt, dessen Ausdehnungskoeffizient als identisch angesehen werden darf mit dem der verdünnten Lösung. Mein Schwimmkörper hatte die Form der nebenstehenden Figur. Es war ein Fläschchen aus Jenaer Glas, dessen Hals in eine sehr feine Kapillare ausgezogen war. Dieses Fläschchen wurde mit ganz reinem Wasser gefüllt und an dem Platinfaden aufgehängt. Durch die lange feine Kapillare wird die Diffusion von Lösung in das Innere des Fläschchens so gut wie ganz verhindert,



und doch muß bei Temperaturveränderungen durch sie Wasser aus- oder Lösung eintreten.

2. Das ganze Volumen v dieses Schwimmkörpers besteht aus zwei Summanden: dem großen Volumen des Wassers v_1 und dem kleinen Volumen der Glaswand v_2. Ebenso können wir das scheinbare Gewicht p des in der Lösung hängenden Körpers in zwei entsprechende Summanden p_1 und p_2 zerlegen

Wäre nun das Fläschchen immer mit vollkommen reinem Wasser gefüllt, das schon vor dem Eintauchen genau die gleiche Temperatur hat, wie die umgebende Lösung, so ändert sich p_1 mit der Temperatur nur wenig. Denn wenn s das spezifische Gewicht der Lösung und w das des Wassers im Schwimmkörper ist, so ist: $p_1 = v_1 . (w - s)$, eine kleine negative Zahl,

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56**. p. 185. 1895.

die sich bei Temperaturänderungen von 1° C. jedenfalls nur um einige Zehntel Promille ändert. War die Lösung etwas kälter wie das Wasser, so tritt beim Temperaturausgleich ein wenig Lösung in das Gefäß und bewirkt eine ganz kleine Vergrößerung von w, so daß $(s - w)$ und demnach auch p_1 einen ganz kleinen Fehler bekommt, der aber bei Temperaturänderungen von 1° C. höchstens einige Zehntel Promille beträgt. Im umgekehrten Fall gilt dasselbe, nur daß dann durch Austreten von Wasser aus dem Fläschchen s ein klein wenig heruntergesetzt wird.

Bei Temperaturänderungen bis zu 1° C. kann man p_1 als konstant betrachten, ohne daß dabei die gesuchte Größe $(s - w)$ einen Fehler von mehr als einigen Zehntel Promille bekommt.

Von p_2 gilt nicht dasselbe. Ist σ das spezifische Gewicht des Glases, so ist $p_2 = v_2(\sigma - s)$. Ist ferner α der Ausdehnungskoeffizient des Wassers, β der des Glases und ist s nahezu 1, so ist die Zunahme δ von p_2 für 1° C.:

$$\delta = v_2 . (\alpha - \beta). \tag{1}$$

Es wird nun der Schwimmkörper zuerst in reinem Wasser[1]) abgewogen p. Wir wollen, um ganz exakt zu verfahren, im folgenden die — jedenfalls sehr wenig voneinander verschiedenen — spezifischen Gewichte des Wassers außerhalb und innerhalb des Fläschchens unterscheiden als w und w'. Weiter wird dann von einer Lösung bekannter Konzentration, der „Originallösung", eine abgewogene Menge[2]) zugesetzt, tüchtig umgerührt, und wieder gewogen: p_1. Das spezifische Gewicht der durch die Mischung erhaltenen verdünnten Lösung heiße s_1. Später werden noch mehrmals kleine abgewogene Mengen der Originallösung zugesetzt. Die Gewichte des Schwimmkörpers in den so erhaltenen, etwas gehaltreicheren, verdünnten Lösungen seien $p_2, \ldots$, die spezifischen Gewichte $s_2, \ldots$ Die Temperaturen bei den verschiedenen Wägungen seien ϑ, ϑ_1, $\vartheta_2, \ldots$ Alles werde auf eine Temperatur ϑ_0 reduziert, die reduzierten Größen bezeichne ich durch einen Index 0: p^0, $s_1{}^0$, etc.

---

1) Jedesmal wird das Wasser erst unter der Luftpumpenglocke luftfrei gemacht.

2) Mit einer Pipette, die zuerst mit der Füllung und dann, nachdem diese abgegeben ist, leer gewogen wird.

Es ist nun:

$$p = v_1 . (w' - w) + v_2 . (\sigma - w),$$

reduziert:

$$(2) \quad p^0 = v_1{}^0 . (w'^0 - w^0) + v_2{}^0 . (\sigma^0 - w^0) = P_0 - v^0 . w^0$$
$$= v_1 . (w' - w) + v_2 . \sigma - v_2 . w [1 + (\beta - \alpha)(\vartheta_0 - \vartheta)],$$

$$(3) \quad p^0 = p + \delta . (\vartheta_0 - \vartheta).$$

Ebenso ist:

$$(4) \quad p_1{}^0 = v_1{}^0 . (w'^0 - s_1{}^0) + v_2{}^0 (\sigma^0 - s_1{}^0) = P_0 - v^0 . s_1{}^0,$$

$$(5) \quad p_1{}^0 = p_1 + \delta . (\vartheta_0 - \vartheta_1).$$

In Formel (2) und (3) bezeichnet P_0 das absolute Gewicht des Schwimmkörpers bei der Temperatur ϑ_0. Man bekommt durch Subtraktion von (2) und (4):

$$p^0 - p_1{}^0 = v^0 . (s^0 - w^0),$$

$$(6) \quad s^0 - w^0 = \frac{p^0 - p_1{}^0}{v^0}.$$

Es sei das Gewicht des Schwimmkörpers bei der Temperatur ϑ_0 in Luft: P. Daraus können wir berechnen:

$$(7) \quad v^0 = \frac{P - p^0}{w^0 - 0{,}0012}.$$

Das absolute Gewicht des Schwimmkörpers ist:

$$(8) \quad P_0 = P + v^0 . 0{,}0012.$$

Wir wollen nun aus den Wägungen direkt das scheinbare Volumen φ von 1 Grammäquivalent des ionisierten Salzes berechnen. Es sei M das Äquivalentgewicht, n_1 die Zahl der gelösten Grammäquivalente in 1 g der verdünnten Lösung. Eine leichte Rechnung gibt:

$$\varphi = \frac{1}{w^0} \cdot \left(M - \frac{s_1{}^0 - w^0}{s_1{}^0 . n_1}\right)$$

oder, in den direkt gemessenen Größen ausgedrückt:

$$(9) \quad \varphi = \frac{1}{w^0} \cdot \left(M - \frac{1}{n_1} \cdot \frac{p^0 - p_1{}^0}{P_0 - p_1{}^0}\right).$$

3. Ich beobachtete mit einer Bungeschen Wage, die einen Ausschlag von 4,5 für 1 mg gab, und zwar meistens den Punkt, wo der Zeiger schließlich stehen blieb. Daß eine derartige Wägung etwas lange dauert (2—3 Minuten) war kein

Nachteil, da ich doch während einiger Zeit (10—20 Minuten) beobachten mußte, ob die Einstellung konstant blieb. Das war erst dann der Fall, wenn keine Strömungen mehr vom Umrühren vorhanden waren und wenn sich die Temperatur im Fläschchen mit derjenigen außen ganz ausgeglichen hatte.

Bevor ich den Schwimmkörper aufhing, prüfte ich den Platinfaden. Schon mit dem Auge konnte man sehen, daß der umgebende Wassermeniskus beim Herausziehen und beim Hineinschieben des Fadens in das Wasser derselbe blieb. Ein Faden wurde auch so geprüft, daß ich ein Stückchen Platindraht an ihm aufhing und erst in Luft, dann in Wasser abwog. Der Auftrieb ergab sich zu 1,4 mg kleiner, als das Gewicht des verdrängten Wassers. Der Faden war 0,06 mm dick. Rechnet man die Oberflächenspannung des Wassers zu 7,5, so ergibt sich wirklich das Gewicht des Meniskus bei vollkommener Benetzung zu 1,4 mg.

Trotzdem konnte ich, nachdem der Schwimmkörper angehängt war, keine konstante Einstellung bekommen. Stundenlang konnte man verfolgen, wie der Zeiger immer weiter kroch in dem Sinne, daß der Schwimmkörper immer leichter wurde. Rührte man dann mit ihm das Wasser um, so ging der Zeiger plötzlich um ein beträchtliches Stück zurück. Erst nachdem der Körper in verdünnter Salpetersäure, Natronlauge und Alkohol längere Zeit bei höherer Temperatur (60—80°) abgewaschen war und darauf eine Nacht in reinem Wasser gelegen hatte, zeigte sich stets eine durchaus befriedigende Konstanz.

Vor jeder Beobachtung wurde mit dem Thermometer oder auch mit dem Schwimmkörper selbst tüchtig gerührt. Das Thermometer war aus Borosilikatglas und in $^1/_{10}{}^0$ geteilt.

4. Die Temperaturkorrektion δ ergibt sich aus (1) wie folgt. Bei $\vartheta_0 = 20^0$ ist der Ausdehnungskoeffizient des Wassers 0,000 207, der des Jenaer Geräteglases[1]) ist 0,0 000 177, also rund $\alpha - \beta = 0{,}00\,019$. Das Gewicht des Schwimmkörpers in Wasser ist: $p^0 = 13{,}49$ g, ferner das spezifische Gewicht des Glases[1]) $\sigma = 2{,}73$. Man bekommt daraus

$$v_2 = p^0/(\sigma - 1) = 7{,}8 \text{ cbcm.}$$

1) Diese Zahlen verdanke ich einer freundlichen Mitteilung der Firma Schott & Gen.

Die Temperaturkorrektion berechnet sich nun:

$$\delta = 1{,}5 \text{ mg}/{}^0\text{C. bei } 20^0.$$

Der Schwimmkörper hatte, in Luft gewogen, das Gewicht $P = 134{,}28$ g. Nach Formel (7) erhält man $v = 121{,}15$ cbcm. Das Volumen der Wand einer Hohlkugel von diesem Rauminhalt und von der Wandstärke 0,7 mm ist $v_2 = 8$ cbcm.

Die Abhängigkeit des Auftriebes von der Temperatur beobachtete ich direkt in reinem Wasser. Es ergab sich für die beiden Temperaturen 21,58° und 20,83° ein Unterschied von 1,3 mg. Nun ist bei 21°, da hier der Ausdehnungskoeffizient des Wassers ca. 0,000 217 beträgt: $\delta = 1{,}6$. Danach würde sich für den Temperaturunterschied 0,75° berechnen: 1,2 mg.

5. Es sei ein Beispiel für die Methode angeführt. Die Originallösung war eine 0,0536 proz. Lösung von KCl. Sie enthielt also $719 . 10^{-6}$ Grammmoleküle des Salzes in 1 g Lösung.

Reines Wasser	697,5 g	19,94°	21,188 g	Einstellung	14,0
			21,190 „	„	4,9
	$p = 21{,}188\,87$		$p^0 = 21{,}188\,96$	($\vartheta_0 = 20^0$)	
Eingefüllt	4,97 g	20,03°	21,161 g	Einstellung	6,6
	$n_1 = 5{,}12 . 10^{-6}$		21,160 „	„	11,0
	$p_1 = 21{,}16023$		$p_1{}^0 = 21{,}16018$	($\vartheta_0 = 20^0$)	
Eingefüllt	5,09 g	20,09°	21,130 g	Einstellung	11,9
	$n_2 = 10{,}29 . 10^{-6}$		21,131 „	„	7,5
	$p_1 = 21{,}13042$		$p_2{}^0 = 21{,}13028$	($\vartheta_0 = 20^0$)	
Eingefüllt	10,48 g	20,15°	21,070 g	Einstellung	12,6
	$n_3 = 20{,}71 . 10^{-6}$		21,071 „	„	7,9
	$p_3 = 21{,}07056$		$p_3{}^0 = 21{,}07033$	($\vartheta_0 = 20^0$)	

Wenn der Schwimmkörper abgehängt war, so brachten 7,69 935 g den Zeiger auf 10. Diese Zahl ist also von den eben als p^0, $p_1{}^0$, . . . hingeschriebenen Größen noch abzuziehen. Richtig ist z. B. $p^0 = 13{,}48\,961$. In Luft wog der Schwimmkörper $P = 134{,}28$ g. Also ist: $P_0 = 134{,}32$. Nun berechnet sich φ nach Formel (9):

$n =$	$5{,}12 . 10^{-6}$	$10{,}29 . 10^{-6}$	$20{,}71^{-6}$
$\varphi =$	28,1	27,5	27,3

Das Molekularvolumen von ionisiertem KCl ist also bei 20° C. ungefähr 27,5. Es wurde u. a. noch bestimmt RbCl und CsCl.

NaCl	KCl	RbCl	CsCl
16,5 [1]	27,5	33,9	41,0

Man sieht: Die Molekularvolumina nehmen mit dem Atomgewicht des Metalls zu.

Bei der Bestimmung dieser Zahlen wurde aber nur darauf Wert gelegt, die Methode zu prüfen. Die Konzentrationen der Originallösungen dagegen sind nicht so genau bestimmt, als es nötig wäre, um genügende Werte von φ zu bekommen. Da nun die Einzelbestimmungen, wie man auch an dem genauer hingeschriebenen Beispiel (KCl) sieht, unter sich stets gut stimmen, so beabsichtige ich mit einem Schwimmkörper, der bei einer viel geringeren Wandstärke ein größeres Volumen hat, als der bisher benutzte, an die Lösung der in der Einleitung genannten Aufgaben zu gehen.

1) Nach Kohlrausch.

(Eingegangen 12. September 1903.)

44. Magnetization and resistance in Nickel at high temperatures.

By C. G. Knott in Edinburgh.

1. Professor Tait's discovery in 1873 of the peculiar changes at certain critical temperatures in the fundamental thermoelectric constants of iron and nickel has suggested to me from time to time various other lines of research in the hope of establishing other properties at these critical temperatures. In the case of nickel the first change in the sign of the Thomson Effect occurs about the temperature of 200° C., and the second change about 350° C. My investigations on the change of electrical resistance of nickel at these high temperatures[1]) brought out other relations; and these were corroborated by W. Kohlrausch[2]), who extended the investigation to the case of iron, and established completely that there was a close relation between the march of resistance with temperature and the loss of magnetic permeability. The nature of the relation in the case of nickel may be indicated by giving the law of resistance change with temperature of the nickel wire which is the subject of the present note. The resistance temperature graph is roughly speaking a long sloping S-form of curve and can be represented for interpolation purposes very approximately by three straight lines. Thus to reduce the measured resistance (r) of the wire (3 ohms at 15°) to temperatures, the formulae were

$t = 56{,}7\,r - 163{,}3$	from	15°	to	200°
$t = 33{,}9\,r - 22{,}7$	„	200°	„	350°
$t = 95{,}8\,r - 692{,}5$	„	350°	„	400°

Temperature 200° corresponds to Tait's first bend in the thermoelectric line for nickel, and 350° to the second bend;

1) C. G. Knott, Trans. Roy. Edinburgh 33. p. 187. 1886.
2) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 33. p. 42. 1888.

and it is at 350^0 that nickel ceases to be magnetic in the ordinary sense.

2. The enquiry as to the effect of temperature upon the change of resistance due to magnetization in the case of the magnetic metals was one of the lines of research suggested; and the broad nature of certain results obtained for nickel is given below.

Two nickel wires of nearly the same length were coiled in two flat circular coils about 18 cm in diameter, the contiguous parts of each wire being insulated with asbestos sheet. Round each anchor-ring so formed two layers of copper wire were coiled, so as to form a magnetizing coil of the usual anchor-ring transformer pattern. The two layers, carefully insulated throughout with asbestos, were separately wound so that their ends could be joined in different ways, thus making it possible to pass a strong current through the coils in succession, and yet have no magnetizing force within the core. By suitably interchanging the ends I could at a moment's notice obtain a strong field within the core. By this means, and by using two exactly similarly constructed coils, I reduced to a minimum the disturbing effects due to heating in the magnetizing coils. The nickel wires, L and M, in these coils were then made two of the branches of a Wheatstone Bridge, the opposite conductors λ and μ being also made of nickel wire so as to prevent thermoelectric electromotive forces being set up when the coils L and M were heated to high temperatures.

The resistance changes due to magnetization were measured by deflections on a delicate galvanometer after the Bridge was approximately balanced, a steady current being supplied from a secondary cell in the battery branch. The galvanometer deflection was calibrated in the following simple way. For any particular condition the current, i, through the galvanometer is given by the formula

$$D \, . \, i = (L\mu - M\lambda) e \tag{1}$$

where e is the electromotive force in the circuit, and D the well-known determinant involving the resistances of the six conductors making up the Wheatstone Bridge.

Let now a known slight change $d\lambda$ be made in the λ branch, then the corresponding change di is given with sufficient accuracy by the expression

$$(2) \qquad D \, . \, di = - M e \, d\lambda .$$

When the magnetic field is established around L, there results a change dL with a corresponding change δi in the current, namely,

$$(3) \qquad D \, . \, \delta i = \mu e \, dL .$$

Dividing (3) by (2) we get

$$\frac{\mu \, dL}{M \, d\lambda} = - \frac{\delta i}{di} .$$

Since at the beginning the Wheatstone Bridge is almost accurately balanced, we may write $\mu / M = \lambda / L$ and consequently

$$(4) \qquad \frac{dL}{L} = - \frac{d\lambda}{\lambda} \cdot \frac{\delta i}{di}$$

$\delta i / di$ is the ratio of the Galvanometer deflections due to the changes in (2) and (3), and $d\lambda / \lambda$ is known; hence dL / L and therefore dL, can at once be calculated. The quantity L is the resistance of the whole branch including the nickel wire which is the subject of experiment. Let L_0 be the resistance of the nickel wire which is being magnetized within the anchor ring core; then dL / L_0 will be the required change in unit resistance due to the applied field at the existing temperature.

The wires L and M were heated up to various temperatures in a porcelain vessel packed with asbestos wool; and the temperature of L was obtained from its resistance which was measured accurately immediately after each experiment. The relation between temperature and resistance was obtained from an independent experiment, in which a piece of the same nickel wire was used. The results have already been given in § 1.

3. When the coils L and M had reached a steady temperature, the experiment of equation (2) was made. The resistance λ (= 3,2413 ohms) was altered by inserting 30 ohms

as a shunt on a part of λ whose resistance was 0,5125. The resistance of λ became then

$$\lambda + d\lambda = \lambda - 0{,}5125 + \frac{30 \times 0{,}5125}{30{,}5125} = \lambda - 0{,}008603.$$

Hence

$$d\lambda / \lambda = -0{,}002655.$$

In a particular experiment, taken at random to illustrate the process, the resistance L was 6,04, corresponding to a temperature of 179,1° C.; the magnetizing current was 4,29 amperes corresponding to a field of 32,2 C.G.S. units; the ratio of the galvanometer deflections due to the magnetic change of resistance dL and the imposed change of resistance was 1,629; hence $dL = -1{,}629 \times L d\lambda/\lambda = 0{,}02615$. Now the resistance of the magnetized part of L was 5,80; hence $dL/L_0 = 0{,}00451$, the measure of the increase of unit resistance of nickel at 179° due to the application of a longitudinal field of 32,2 units. A great many similar observations were made in various fields and at various temperatures. The results were plotted in a large scale, small corrections applied so as to obtain isothermal curves at the temperatures heading the columns in the table below, and the values read off for fields 2, 4, 6 etc. up to 34. A selection of these will be found in the Table.

Table showing resistance changes per 100,000 ohms of nickel wire in various longitudinal fields and at various temperatures.

Magnetic field	Temperatures								
	15°	65°	125°	180°	240°	280°	300°	328°	342°
34	1040	816	621	475	253	141	86	45	5
28	825	679	529	401	226	128	79	41	3,8
24	682	579	463	350	205	119	73	35	2,6
20	543	479	392	298	179	106	66	29	1,8
16	411	379	317	242	151	93	57	18	1,5
12	268	255	231	186	112	75	48	9	1,2
10	192	187	181	158	103	64	42	4	1
8	119	124	123	121	85	52	37	3	
6	53	63	65	70	56	38	30	2	
4	17	23	21	23	27	27	19	1	
2	3	5	5	5	5+	5	4		

4. From these numbers we may construct two sets of graphs, namely, the *isothermals* showing the relation between magnetizing force and resistance change at the various temperatures, and the *isodynamics*, showing the relation between the resistance change and the temperature in the various fields.

The first obvious result is the diminution of the resistance change in the higher fields as the temperature rises. Thus the effect in various fields at temperature 15° is from 200 to 300 times the effect at temperature 342°. So rapid is the final drop above 300° that we may safely regard the effect as practically nonexistent at temperature 350°. It is just at this temperature that nickel loses its strong magnetic properties, the permeability being practically unity. Thus we learn that the change of resistance due to longitudinal magnetization in nickel is mainly a function of the magnetization or induction and not of the magnetizing force.

In fields below 10, there is first *increase* of the resistance change as the temperature rises. In fact all the isothermals up to 300° begin *above* the isothermal of 15°, and then cross it as the field increases. This is particularly well marked in the case of the isothermals 65°, 125° and 180°. This phenomenon may be connected with the fact that the induction curve for nickel rises more abruptly and reaches its „Wendepunkt" in lower fields the higher the temperature. In other words the first effect of rise of temperature is to increase the permeability in lower fields, probably because of the greater ease with which the molecular groupings assume new configurations. But anything which tends to increase the permeability must tend to increase the magnetization on which the resistance effect mainly depends.

The isodynamic curves indicate the existence of a further peculiarity which declares itself at or near the temperature 180° by a kind of cusp-like peak in the graphs of the higher fields. This peculiarity is also well brought out by calculating the differences between the resistance changes corresponding to the successive temperatures in the preceding table, and dividing these by the change of temperature. These average differences per degree will correspond to the mean of the

extreme temperatures; and their values for five of the fields are given in the following subsidiary table.

Table of Differences per Degree calculated from the former Table.

Magnetic field	Differences per Degree at Temperatures							
	40°	95°	152,5°	210°	260°	290°	314°	335°
34	4,5	3,3	2,7	3,7	2,8	2,7	1,5	2,9
28	2,9	2,5	2,3	2,9	2,5	2,5	1,4	2,6
20	1,3	1,5	1,7	2,0	1,8	2,0	1,3	1,4
10	0,01	0,01	0,4	0,9	1,0	1,1	1,4	0,2
6	−0,02	−0,003	−0,09	+0,07	0,45	0,4	0,4	

From these few examples we see that there is at or near the temperature 200° a peculiarity which shows itself by an increase in the rate per unit rise of temperature, at which the resistance change in a given field is diminishing. And this is the temperature at which occurs the first bend in the thermoelectric line of nickel as discovered by Tait, and also the temperature at which the resistance of nickel begins to grow rapidly with rise of temperature as established by my own and Kohlrausch's experiments.

5. In order to investigate the effects at high temperatures of a *transverse* magnetic field on the resistance of nickel wire, I prepared two helical coils carefully wound on porcelain cylinders and set them within and coaxial with the longer cylinders on which four layers of copper wire were wound with asbestos insulation as usual. With this form of apparatus, however, it was impossible up to the highest fields at my disposal to get any results. Apparently there was no effect on the resistance. In fact the field was not powerful enough to establish a sufficiently strong induction across the thin wire.[1]) I therefore made a short compact coil which could be inserted axially in the air gap of a strong electro-magnet, and proceeded to study the effect in much the same way in which Kelvin, Goldhammer, and others have done. The broad results may be briefly stated.

Up to field 1500 the effect on the resistance was very small, sometimes indicating increase of resistance, sometimes

1) Beetz encountered the same difficulty when trying to measure the effect on iron wire.

decrease. This increase in the lower fields may be due to the presence of a *longitudinal* effect, for it was impossible to make a coil of the kind required without giving it a certain pitch, so that there was necessarily a small component of magnetizing force along the wire. Above field 1500 the resistance was always diminished, and the diminution grew rapidly with the field. Increase of temperature had the same general effect as in the previous case. The quantitative results were, however, a little uncertain in their details; but here also there can be no doubt that the change of resistance is chiefly due to the induction in the wire, vanishing almost entirely at 350° C. In these experiments the nickel coil was heated by means of an enclosing coil of German-silver wire through which a strong current was kept steadily flowing, and the temperature was measured by the resistance of the nickel.

6. In trying to coordinate these results along the lines of modern theory, we have to consider (1) the ionic whirls which constitute the paramagnetic quality of the nickel, (2) the ionic displacements which constitute the current through the conductor, and (3) the various effects on these of magnetic force and heat.

If we suppose that the negative and positive ions which build up a neutral molecule are whirling round one another in approximately circular orbits, and that the effective forces depend on the charges and their distance apart, it may be easily shown that the magnetic molecule is at once accounted for if the masses associated with the negative and positive ions are very different. Its magnetic moment depends on the difference of these ionic masses, on the number of whirls in unit volume, and on some function of the distance separating the connected ions.

Whatever be the mechanism by which the external magnetic orce affects the orientation or the intermolecular grouping of the ionic whirls, the effect is to produce within the metal a condition in which the ionic orbits on the average tend to set themselves perpendicular to the magnetic force. The intermolecular regions are traversed by lines of magnetic force whose density is great in the region between the opposite aspects of contiguous molecular whirls. The dissociated electric

corpuscles which convey any current along the wire are driven towards the intermolecular spaces where the lines of force are less dense. The more closely the magnetic condition of the metal approaches to saturation in the direction of the applied electromotive force, the more pronounced will be this drift of the corpuscles from the denser to the less dense parts of the lines of force in the intermolecular spaces. There will be aggregation of the corpuscles in the regions of minimum density of the magnetic lines of force. This, according to J. J. Thomson's mode of looking at the phenomenon, will produce a smaller average free path of the helically moving corpuscles and a corresponding increase of resistance.

As regards the effect of heating, it is probable that rise of temperature increases the rate of dissociation of the molecules. But this means a decrease in the number of the neutral molecules among which are to be reckoned the molecular whirls described above. Hence with rise of temperature the number of these molecular whirls per unit volume is diminished, and the permeability is decreased, at least in moderate and high fields. In low fields there is an increase in permeability when the temperature is raised; but this *average* increase of permeability may be the result of a diminished mutual action between the whirls in a given region, so that they are able to respond more quickly to the small external magnetic force.

But any diminution in magnetization means less inequality in the densities of the lines of force in regions of maximum and minimum densities. Hence in accordance with the views stated above, there will be proportionally less aggregation of the corpuscles and proportionally less change of resistance at the higher temperature when a particular field is applied, so long at any rate as this field has not too low a value.

As regards the undoubted molecular change which occurs in nickel at a temperature of about 200°, it is impossible to come to any clear conclusion. When the investigation has been extended to the cases of iron and cobalt, it may be found possible to coordinate all the phenomena in terms of a less crude theory of molecular groupings.

(Eingegangen 12. September 1903.)

45. Intorno ad un igrometro-bilancia ad indicazioni assolute e continue.

Di **G. Guglielmo** a Cagliari.

Si può determinare agevolmente il peso o la tensione del vapor acqueo contenuto in un noto volume d'aria, senza prima farlo assorbire dall' acido solforico (come si fa coll' igrometro chimico e con quelli di Schwackhöfer e di Edelmann) deducendoli dalla spinta aerostatica che un corpo di gran volume e piccolo peso, (p. es. una sfera o cilindro cavi ed a parete sottile) subisce nell' aria; questa spinta varia di circa 0,6 mgr per ogni dm^3 del corpo suddetto quando la tensione del vapore varia di 1 mm ed usando un corpo di volume non grandissimo si può tuttavia ottenere una grande sensibilità nelle indicazioni.

Per evitare che questo corpo appeso ad un piatto della bilancia ed equilibrato, funzioni da baroscopio ed indichi, oltre alle piccole variazioni della densità dell' aria ambiente causate dalle variazioni della proporzione di vapor acqueo, anche quelle molto maggiori causate dalle variazioni della pressione e della temperatura, si possono usare varie disposizioni.

La disposizione teoricamente più semplice è quella di appendere ai due piatti d'una bilancia di precisione, all' esterno della vetrina, ed equilibrare due palloni chiusi, di ugual volume, uno dei quali si trovi immerso costantemente nell' aria perfettamente secca e l'altro nell' aria di cui si cerca il grado d'umidità. Inizialmente, e poi quando lo si creda necessario ad intervalli più o meno lunghi, a seconda delle circostanze, si determina o verifica la differenza di peso dei due palloni quando entrambi sono immersi nell' aria comune o entrambi nell' aria secca, oppure anche si scambiano i palloni che si trovano uno nell' aria secca l'altro nell' aria comune.

Siano G e G' i singoli pesi, che non occorre conoscere, dei due palloni nel vuoto, sia p la differenza nota di questi

pesi che non dipende dal mezzo in cui sono immersi entrambi i palloni, sia V il volume di ciascuno di questi, H la pressione atmosferica, T la temperatura assoluta ambiente, T_0 quella del ghiaccio fondente, h la tensione cercata del vapor acqueo nell' aria, a il peso di 1 cm^3 d'aria secca a 0^0 e 760 mm, δ la densità di vapore riferita all' aria del vapor acqueo, p' il peso che bisogna aggiungere p. es. a sinistra per ottenere l'equilibrio quando il pallone di sinistra si trova nell' aria perfettamente secca e quello di destra nell' aria comune. Per l'equilibrio dovrà essere:

$$p + G - VaHT_0/760T = G' - Va(H-h)T_0/760T - Va\delta hT_0/760T$$

ossia:

$$h \cdot Va(1-\delta)T_0/760T = p + G - G' = p + p'$$

$$h = (p + p')760(1 + \alpha t)/Va(1-\delta) = (p + p')(1 + \alpha t)A/V$$

indicando con A la costante $760/a(1-\delta)$.

Affinchè questa relazione sia rigorosamente applicabile occorre che i due palloni siano esattamente alla stessa temperatura, nonostante le condizioni un po' diverse nelle quali essi si trovano, una differenza di $0^0,1$ darebbe origine ad una differenza nelle spinte che essi subiscono di circa 0,4 mgr per dm^3 corrispondente ad un errore di circa 0,7 mm nella tensione di vapore cercata. Non mi pare tuttavia difficile di ottenere la rigorosa eguaglianza di temperatura dei due palloni contigui, sia evitando di collocare l'apparecchio in modo che finestre, o stufe o correnti d'aria o altre cause possano agire più da un lato che dagli altri, sia proteggendo l'apparecchio con opportuni schermi o scatole, semplici o multiple.

Gioverebbe anche per scoprire e correggere questa causa d'errore l'uso di palloni provvisti di manometro nel modo considerato in seguito.

Bisogna anche aver cura che l'aria secca in cui è immerso uno dei palloni sia perfettamente secca. Ora siccome il recipiente che la contiene è necessariamente provvisto d'un foro alla parte superiore pel quale passa il filo di sospensione del pallone, avviene che quando la temperatura s'abbassa o la pressione cresce, un poco d'aria esterna penetra nel recipiente suddetto portandovi del vapore che solo molto lentamente viene assorbito dalla sostanza essicante.

Per evitare ció, io sospesi il pallone nell' interno d'un grande recipiente cilindrico coll' orlo piano, contenente sul fondo un po' d'acido solforico ed un treppiede basso di vetro che impediva al pallone di venir a contatto coll' acido; questo recipiente era chiuso da un disco di vetro piano, con foro centrale per il passaggio del filo di sospensione; sul qual disco attorno al foro collocai vari vasetti con acido solforico (per mancanza d'uno con tubo centrale) che ricoprii con una campana con foro in cima per il passaggio del filo suddetto. Inoltre al collo della campana era adattato un largo tubo di vetro lungo circa 20 cm che ritardava ancora la diffusione del vapore verso l'acido solforico, e faceva sí che l'aria penetrante nel modo suddetto nella campana era già parzialmente secca e quella del recipiente sottostante lo era completamente.

Un altro modo per evitare l'influenza delle variazioni della pressione e della temperatura sull' equilibrio del pallone, praticamente più semplice del precedente perchè richiede un solo pallone e non richiede l'uso continuo di un gran recipiente con aria perfettamente secca, consiste nel porre l'interno del pallone, in comunicazione coll' esterno mediante un tubo convenientemente lungo e capillare. Questo pallone viene appeso ad uno dei piatti della bilancia, all' esterno della vetrina cioé nell' aria comune, e viene equilibrato con pesi collocati sull'altro piatto; inizialmente ed in seguito quando lo si crede opportuno si determina il peso del pallone immerso nell' aria perfettamente secca, oppure di nota umidità.

Sia G il peso nel vuoto e v il volume delle pareti del pallone, V la capacità di questo, P e $P-p$ i pesi occorrenti ad equilibrarlo nell' aria comune e nell' aria secca, h e k le tensioni del vapor acqueo all' esterno e nell' interno del pallone, $(1-\sigma)$ il fattore, che poi verrà trascurato, per la correzione dei pesi numerati nell' aria; per l'equilibrio nell' aria dovrà essere:

$$\begin{aligned}
P(1-\sigma) &= G + Va(H-k)\,T_0/760\,T + Va\delta k\,T_0/760\,T \\
&\quad - Va(H-h)\,T_0/760\,T - Va\delta h\,T_0/760\,T \\
&\quad - va(H-h)\,T_0/760\,T - va\delta h\,T_0/760\,T \\
&= G + Va(1-\delta)(h-k)\,T_0/760\,T \\
&\quad - vaH\,T_0/760\,T + va(1-\delta)h\,T_0/760\,T
\end{aligned}$$

Se la pesata nell' aria secca si fa immediatamente prima o dopo di quella nell' aria comune dimodochè si possa ammettere che T e k non abbiano variato nell' intervallo si avrà similmente:

$$(P-p)(1-\sigma)=G-Va(1-\delta)k\,T_0/760\,T-va\,H\,T_0/760\,T$$

quindi:

$$p=h(V+v)a(1-\delta)\,T_0/760\,T$$

$$h=p(1+\alpha t)760/(V+v)a(1-\delta)=p(1+\alpha t)A/(V+v)$$

Affinché questa relazione possa valere anche quando la pesata nell' aria secca si è fatta una volta per sempre o si fa a lunghi intervalli e si possa quindi, con una sola pesata nell' aria comune, ricavare la tensione del vapor acqueo in quest' aria, occorre far sí, che la tensione del vapore nell' interno del pallone sia costante, oppure nota, o meglio nulla; in quest' ultimo caso, qualunque sia la temperatura alla quale si fa la pesata nell' aria secca, l'aria del pallone non ha peso apparente, la spinta sulle pareti è all' incirca uguale a quella sui pesi, e l'equilibrio non è punto influenzato dalle variazioni di temperatura.

Molti modi si possono usare per far sí, che k sia con sufficiente approssimazione, costante, o noto, o nullo. Un modo molto semplice e facile ad usarsi è quello di tener ben tappato il tubo capillare quando l'apparecchio non si usa; la variazione di k durante la pesata è certo minima, e solo potrebbe aversi una variazione apprezzabile nello stappare il tubo suddetto. Se inoltre nell' interno del pallone fosse un po' d'acqua o di nota soluzione d'acido solforico, o un poco d'acido solforico concentrato oppure d'anidride fosforica, la tensione del vapore nell' interno sarebbe nota o nulla.

Un altro mezzo per far si, che k sia nullo, mezzo valevole anche quando l'apparecchio debba funzionare continuamente, è quello di riempire anzitutto il pallone con aria secca, e di usare il tubo capillare (di comunicazione coll' esterno) sporgente alquanto dal pallone, ripiegato all' ingiù, che penetri e termini entro una boccetta contenente sul fondo un po' d'acido solforico. È chiaro che esso tubo non deve mai venire a contatto coll' acido solforico che vi aderirebbe e farebbe crescere il peso complessivo del pallone, e che durante le pesate lo

stesso tubo non deve toccare in nessun punto il collo della boccetta affinchè i movimenti del giogo si possano produrre senza ostacoli. D'altronde quando l'apparecchio non viene usato gioverà chiudere allo stesso tempo pallone e boccetta mediante un tappo scorrevole attraversato dal tubo capillare suddetto per evitare che l'acido si diluisca inutilmente.

È utile stabilire approssimativamente la grandezza delle possibili variazioni di k quando l'interno del pallone comunica continuamente coll' aria comune mediante un tubo capillare. Esse possono prodursi in due modi cioè per diffusione del vapore da o verso l'esterno e per effetto delle successive contrazioni e dilatazioni dell' aria interna in corrispondenza delle variazioni della pressione e della temperatura.

Le variazioni di k per diffusione sono molto piccole; difatti dalle mie determinazioni del coefficiente di diffusione del vapore acqueo nell' aria[1]) si deduce che per un tubo capillare lungo 20 cm e di 0,10 mm^2 di sezione quando la differenza costante di tensione agli estremi è di 5 mm escono o penetrano 0,011 mgr di vapore in 24 ore, sostituenti o sostituiti da un ugual volume d'aria, dimodochè la variazione di peso del pallone che ne risulterebbe sarebbe di circa 0,004 mgr ed occorrerebbe circa 1 mese perché tale effetto fosse appena apprezzabile. Siccome però la tensione del vapore esterno varia continuamente sarà or maggiore or minore di quella del vapore interno, la diffusione avverrà in sensi opposti e l'effetto totale sarà praticamente nullo.

Invece per un aumento di temperatura di 1^0 uscirà dal pallone un volume V/T d'aria con vapore di tensione k che verrà sostituito con aria e vapore di tensione h quando avvenga la corrispondente diminuzione di 1^0 della temperatura, e quindi la tensione del vapore nell' interno avrà cambiato di $(h-k)/T$. Se invece l' oscillazione della temperatura fosse, come è possibile, di 10^0 e la differenza $h-k$ fosse 10 mm e fosse $T = 300^0$ ne risulterebbe una variazione di 0,3 mm nella tensione k, ripetentesi con lieve diminuzione ad ogni successiva ed uguale oscillazione.

---

1) Atti dell' Acc. delle Scienze, di Torino. 1882.

Un altro grave errore derivante dalla presenza del vapore nell' interno del pallone, e che occorre assolutamente evitare, si presenta quando l'abbassamento di temperatura sia tale che esso vapore si condensi in parte sulle pareti interne, facendo variare il peso *G* del pallone d'una quantità incognita.

Errori non trascurabili possono derivare altresì, da una piccola differenza fra la temperatura del pallone e quella ambiente, quale si presenta certamente ogni qualvolta la temperatura esterna varia. Per evitare questa causa d'errore converrà anzitutto eseguire le pesate quando la temperatura esterna è costante; gioverà inoltre che il pallone abbia la superficie esterna annerita (per quanto ciò è possibile senza che il pallone sia soggetto a cambiar di peso ad ogni minimo contatto) affinché a differenza di ciò che si richiede nei calorimetri siano facili gli scambi di calore coll' ambiente. Così pure sarà utile che la scatola o inviluppo che è necessario per difendere il pallone dalle correnti d'aria sia metallico, annerito internamente, levigato invece esternamente affinché esso riceva lentamente il calore dall' esterno e lo trasmetta rapidamente al pallone. Finalmente gioverà molto l'agitare (non troppo) l'aria interna del pallone, ciò che si ottiene facilmente come indicai in altra Nota fissando nel suo interno alcune palette inclinate rispetto alla verticale e facendo ruotare il pallone rapidamente torcendo alternativamente in sensi opposti il filo di sospensione. —

Una terza disposizione che non impedisce che il peso occorrente ad equilibrare il pallone varii grandemente quando variano la pressione e la temperatura, ma che da, modo di correggere facilmente ed esattamente il peso suddetto in modo che le sue variazioni residue dipendano solo dal variare della proporzione di vapore nell' aria, consiste nel separare l'aria interna del pallone dall' esterna mediante un tubo ad *U* convenientemente lungo e contenente un liquido che non abbia tensione di vapore apprezzabile come olio d'oliva o di vaselina, o chinolina ecc.; la possibile lenta evaporazione di questo liquido si può rendere praticamente nulla mediante un tappo di cotone collocato sull' estremità libera del tubo ad *U*. Questo inoltre dev' essere provvisto di due graduazioni, una millimetrica ed una volumetrica sulle quali si possano

misurare le variazioni di pressione e di volume dell' aria interna.

Questo manometro che non si può praticamente usare di sezione grandissima pone un grande ostacolo alle variazioni di volume dell' aria del pallone, e le rende molto piccole in confronto di quelle dell' aria libera, a parità della altre condizioni, quindi il pallone col manometro appeso ad un piatto della bilancia ed equilibrato risente le variazioni della densità dell' aria ambiente in misura quasi uguale come un pallone chiuso. Presenta però su questo il vantaggio che formando esso stesso un termo-baroscopio sensibilissimo, offre modo di correggere molto esattamente l'effetto di queste variazioni.

Difatti se V è la capacitá del pallone, u il volume dell' aria interna contenuta nel manometro, H la pressione esterna, $H+h'$ quella interna, essendo h' indicato dal manometro, potremo porre:

$$(V+u)(H+h') = (V+u')H$$

e calcolare con molta esaltezza il volume $V+u'$ che avrebbe l'aria interna se la sua pressione fosse uguale a quella esterna, e la variazione della spinta p che sarebbe prodotto da questa variazione di volume $u-u'$.

Se P è il peso che fa equilibrio al pallone quando trovasi nell' aria comune con vapor acqueo di tensione h, G il peso vero del pallone col manometro e coll' aria contenutavi, v il volume delle pareti e del liquido, per l'equilibrio dovrà essere:

$$P = G - (V+u)aHT_0/760T + (V+u)a(1-\delta)hT_0/760T$$
$$- vaHT_0/760T - va(1-\delta)hT_0/760T$$

oppure anche:

$$P+p = G - (V+u')aHT_0/760T + (V+u')a(1-\delta)hT_0/760T$$
$$- vaHT_0/760T + va(1-\delta)hT_0/760T$$

Similmente per l'equilibrio nell' aria secca se P' è il peso occorrente per l'equilibrio, H' e T' la pressione e la temperatura ambienti, u'' il volume dell' aria che trovasi nel manometro, u''' questo volume quando la pressione interna fosse resa uguale all' esterna, p' la variazione della spinta causata dalla variazione di volume $u'''-u''$, dovrà essere

$$P' = G - (V + u') a H' T_0/760 T' - v a H' T_0/760 T'$$

oppure anche:

$$P' + p' = G - (V + u'') a H'/760 T' - v a H' T_0/760 T'$$
$$= G - (V + u') a H/760 T - v a H' T_0/760 T'$$

ossia trascurando l'effetto della variazione di T ed H sulla spinta subita da v, compensato in parte da un simile effetto sui pesi numerati si ha:

$$P - P' + p - p' = h(V + u' + v) a (1 - \delta) T_0/760 T$$
$$h = (P - P' + p - p')(1 + \alpha t) A/(V + u' + v).$$

Il possibile errore derivante da una differenza di temperatura fra il pallone e l'ambiente viene coll' attuale disposizione più facilmente scorto e corretto poichè questa differenza sarà proporzionale alla quantità di calore che il pallone riceve o perde nell' unità di tempo, ossia alla velocità della variazione della pressione indicata dal manometro; osservando la velocità prodotta da una nota differenza di temperatura si potrà in seguito da una osservata velocità di questa variazione dedurre la differenza di temperatura fra il pallone e l'aria che lo circonda e calcolare l'errore che essa produce nel peso apparente cercato del pallone stesso.

Ho eseguito con questi apparecchi molte esperienze, non ancora complete ma sufficienti per convincermi dell' utilità dei medesimi e scorgere le varie cause d'errore alle quali ho accennato. I palloni di cui mi sono servito erano cilindrici, di 20,5 cm di altezza, 16,7 cm di diametro, circa 4,5 dm^3 di volume, di lamina sottile di packfong, pesanti circa 180 g. I valori trovati con essi per la tensione del vapor acqueo nell' aria libera furono d'accordo con quelli trovati con altri igrometri, quelli trovati pel vapore emesso dalla soluzione $SO_4H_2 + 17 H_2O$ durante vari giorni furono d'accordo con quelli dati da Regnault alle varie temperature.

Ho anche osservato la variazione di peso che subivano grandi lamine di packfong, o di latta, o di vetro da finestre quando erano immerse nell' aria secca oppure nell' aria umidissima prodotta dalla soluzione precedente allungata con un ugual volume d'acqua, ($d = 1,076$ a $26^0,4$). Queste variazioni furono minime pel packfong e la latta, maggiori (2,5 mgr per

16 dm[2]) pel vetro nudo ma sarebbero pure riuscite minime pel vetro verniciato. Nell' aria assolutamente satura di vapore o molto prossima al punto di saturazione gli apparecchi ora descritti non possono servire sia perchè, come ha osservato Shaw[1]) il vapore comincia a condensarsi sul solido un pò prima della saturazione, sia perchè questa condensazione può essere causata da un leggero raffreddamento; gli stessi apparecchi altresì non possono dare buone indicazioni in presenza di vapori o gaz che alterino la densità dell' aria.

Settembre 1903.

1) Philosophical Transactions. 1888.

(Eingegangen 12. September 1903.)

46. Einige Bedenken betreffend die Theorie der Entropievermehrung durch Diffusion der Gase bei einander gleichen Anfangsspannungen der letzteren.

Von N. Schiller in Charkow.

Die Behauptung, daß die Entropie zweier ineinander diffundierender Gase sich vergrößere, wird gewöhnlich dadurch begründet, daß zwei beliebige ungleichartige Gasmengen, die zwei gleiche und voneinander getrennte Volumenräume v und v einnehmen, ohne jegliche Arbeitsleistung und ohne Energievermehrung in den gemeinschaftlichen Volumenraum v auf umkehrbarem Wege hineingebracht und folglich darin miteinander vermischt werden können. Es wird dabei als selbstverständlich angenommen, daß die Entropie der beiden Gase beim erwähnten Verfahren unverändert bleibt, und zwar gleich der Summe der Entropiegrößen, die den Gasen in ihrem getrennten Zustand zukommen. Betrachtet man nun zwei Gasmengen, die zuerst die respektiven Volumenräume v_1 und v_2 einnehmen und die gleichen Spannungen p besitzen, so muß das gemeinschaftliche Volumen der beiden Gase gleich $v_1 + v_2$ werden, nachdem der Diffusionsprozeß unter dem unveränderten Druck p vollendet ist. Es kann aber andererseits jedes der beiden Gase sich zuerst auf umkehrbarem Wege bis zum Volumen $v_1 + v_2$ isothermisch ausdehnen, wobei die entsprechende Entropie sich vergrößern muß; darauf können die beiden Gase, schon bei unverändert bleibender Entropie in den gemeinschaftlichen Volumenraum $v_1 + v_2$ hineingebracht werden. Auf diese Weise kommen die Gase zu demselben Endzustand, wie am Ende eines direkten Diffusionsprozesses. Da aber die Gase auf dem zuletzt beschriebenen Wege mit vergrößerter Entropie zum Endzustand kommen, so pflegt man daraus zu schließen, daß bei direktem Diffusionsprozeß auch eine Entropievermehrung stattfinde.

Bezeichnet man also mit m die Massenmenge eines Gases, durch v dessen Volumen, durch c dessen spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen, durch p dessen Spannung und durch θ die entsprechende absolute Temperatur, so hat man bekanntlich

$$(1) \qquad p\,v = m\,R\,\theta\,,$$

und die Entropie S der betrachteten Gasmenge läßt sich in der Form darstellen:

$$(2) \qquad S = m\,c \lg\theta + m\,R \lg\frac{v}{m} + m\,k\,,$$

wobei die Konstante k so gewählt ist, daß sie von m unabhängig bleibt. Sind mehrere Gase vorhanden, so ist die Entropiesumme der nebeneinander gestellten Gasvolumen gleich

$$(3) \qquad \sum S_i = \lg\theta \,.\, \sum m_i c_i + \sum\left\{m_i R_i \lg\frac{v_i}{m_i}\right\} + \sum m_i k_i\,.$$

Nach dem vollendeten Diffusionsprozeß nehmen die sämtlichen Gase den gemeinschaftlichen Volumenraum $\sum v_i$ ein, und die entsprechende Entropie S wird unter der Voraussetzung berechnet, daß sie dieselbe Größe haben soll, wie in dem Falle, wo jede Gasart das Volumen $\sum v_i$ für sich einnimmt, und die Gase unvermischt nebeneinander gebracht werden. Demgemäß hat man also zu setzen:

$$(4) \qquad S = \lg\theta \,.\, \sum m_i c_i + \sum\left\{m_i R_i \lg\frac{\sum v_i}{m_i}\right\} + \sum m_i k_i\,,$$

woraus folgt, daß

$$(5) \qquad S - \sum S_i = \sum\left\{m_i R_i \lg\frac{\sum v_i}{v_i}\right\}.$$

Da aber vor der Diffusion dieselbe Spannung p für jedes der Gase gilt, so ist

$$(6) \qquad \frac{\sum v_i}{v_i} = \frac{\sum m_i R_i}{m_i R_i}\,,$$

und es ergibt sich demzufolge.

$$(7) \qquad S - \sum S_i = \sum\left\{m_i R_i \lg\frac{\sum m_i R_i}{m_i R_i}\right\}.$$

Den eben erhaltenen Ausdruck (7) pflegt man als den durch die Diffusion hervorgerufenen Entropiezuwachs zu betrachten.

Führt man die Bezeichnungen $n_1, n_2 \ldots n_i$ für die Molekularzahlen der verschiedenen Gasarten ein und berücksichtigt man, daß

$$m_i R_i = n_i R, \tag{8}$$

wobei R für alle Gase denselben Wert hat, so erhält man aus (7):

$$S - \sum S_i = \sum \left\{ n_i R \lg \frac{\sum n_i}{n_i} \right\} \text{[1]}. \tag{9}$$

Es entsteht nun die Frage, ob zwei chemisch gleichartige Gasmengen, die zwei gleiche voneinander getrennte Volumenräume ausfüllen, auf dieselbe Weise in einen gemeinschaftlichen Volumenraum ohne äußere Arbeitsleistung hineingebracht werden können, wie dies für chemisch verschiedene Gase der Fall ist. Die Möglichkeit eines arbeitsleistungslosen Ineinanderschiebens zweier Gasvolumina wird dadurch begründet, daß man sich immer eine halbdurchdringliche Wand vorstellen darf, die nur eine Gasart durchläßt, während sie für die anderen Gasarten undurchdringlich bleibt. Ist aber solch eine Wand logisch denkbar, so scheint ja kein Grund gegen die Möglichkeit der Existenz einer Wand zu sprechen, die von allen chemisch gleichartigen Molekülen einer bestimmten Gassorte nur diejenigen durchläßt, die man auf irgend eine Weise von den übrigen zu unterscheiden weiß. Der genannte Unterschied könnte entweder in der räumlichen Lage der Moleküle bestehen, oder in der Größe ihrer Geschwindigkeit, wie bei dem Maxwellschen Dämonenspiel, oder in irgend welchen den willkürlich gewählten Molekülen zugedachten Merkmalen.

Übrigens läßt sich die Möglichkeit der von der partiellen Durchdringlichkeit abhängigen Erscheinungen nicht aus den besonderen chemischen Eigenschaften materieller Wände ableiten, sondern sie wird durch die Tatsache begründet, daß das Vorhandensein gegebener Massenmengen auch alle denkbaren auf diese Massen wirkenden Kräfte zuläßt. Eine halbdurchdringliche Wand ist nur als eine zufällige Realisation der auf bestimmte Weise wirkenden Kräfte zu betrachten, und keine praktisch sich erweisende Unmöglichkeit, solch eine

---

1) Vgl. auch Planck, Vorles. über Thermod. p. 203. 1897.

Wand zu konstruieren, darf die theoretischen Schlüsse abändern, die aus den Gesetzen der Kraftwirkungen sich ableiten lassen.

Breitet sich zum Beispiel ein gelöster Stoff mitten in einem Lösungsmittel aus, so sind immer solche äußere Kräfte denkbar, die die Bewegung des gelösten Stoffs zu hemmen und den letzteren ins Gleichgewicht zu bringen vermögen, unabhängig vom umgebenden Lösungsmittel. Sind die kinematischen Eigenschaften des beweglichen gelösten Stoffs dieselben, wie die der Gase oder der Flüssigkeiten, so läßt sich das Gleichgewicht durch die Kräfte herstellen, die nur auf die Oberflächenschicht des gelösten Stoffes wirken, wodurch alle diejenigen Verrückungen der Massenteilchen des letzteren aufgehoben werden, die irgend eine Änderung des Volumeninhalts oder der Volumengestalt zur Folge haben könnten. Nun bietet aber die oben erwähnte Kräfteverteilung auf der Oberflächenschicht alle Eigenschaften einer halbdurchdringlichen Wand, da nur die Beweglichkeit des gelösten Stoffs dadurch gehemmt wird, während die Bewegung des umgebenden Mediums unverhindert bleibt. Es kann also jedes Gas wie auch jede Flüssigkeit in gegebenem Volumenraume auf dreierlei Weise im Gleichgewicht gehalten werden: entweder durch Abgrenzung des Raumes mittels absolut undurchdringlicher fester Wände, oder durch unmittelbar auf die Grenzschicht wirkende Kräfte, oder durch feste, aber nur für das abgeschlossene Gas undurchdringliche Wände. Wird der gegebene Volumenraum von mehreren verschiedenartigen Gasen, resp. Flüssigkeiten, eingenommen, so kann in demselben jedes einzelne Gas, resp. jede Flüssigkeit, unabhängig von den übrigen mittels der passenden auf die entsprechenden Grenzschichten wirkenden Kräfte oder mittels der für die entsprechende Gasart undurchdringlichen Wände im Gleichgewicht gehalten werden. Faßt man umgekehrt eine homogene Gasmasse ins Auge, die das Volumen v ausfüllt und unter dem äußeren Druck p in Ruhe bleibt, so darf man dabei den Druck p als aus n Partialdrücken p/n zusammengesetzt betrachten, wobei jeder Partialdruck p/n je den entsprechenden n^{ten} Teil der Gesamtmasse auf solche Weise im Gleichgewicht hält, daß der genannte Massenteil, unabhängig von den übrigen, den ganzen Volumen-

raum ausfüllt. Soll nun der äußere Druck p auf seinen n-ten Teil reduziert werden, so kann dies auf zweierlei Weise geschehen und auch zweierlei Erscheinungen zur Folge haben. Man kann nämlich entweder jeden der n Partialdrücke auf seinen n^{ten} Teil reduzieren, oder man kann nur den einzigen von allen Partialdrücken weiter bestehen lassen und die übrigen einfach aufheben. Bleibt dabei die Temperatur des Gases immerfort konstant, so hat das erstere Verfahren zur Folge, daß der vom Gas eingenommene Volumenraum sich erweitert und n-mal größer wird. Infolge des zweiten Verfahrens verflüchtigen sich aus dem Volumenraum v diejenigen Massenteile des Gases, denen die äußeren Partialdrücke entzogen worden sind, so daß nur der n^{te} Teil der Gasmasse im Volumenraume v unter dem Druck p/n übrig bleibt. Man ersieht also, daß beliebig große Gasmassen aus dem gegebenen Volumen entfernt oder in dasselbe hineingebracht werden können, ohne dadurch das Gleichgewicht der anderen in demselben Volumenraume eingeschlossenen Gasmengen zu stören. Die Grenzoberfläche des im Gleichgewicht gehaltenen Gasteils zeigt dabei alle Eigenschaften einer nur für diesen Gasteil undurchdringlichen Wand. Die mögliche Existenz einer partiell durchdringlichen Wand für besondere Teile einer homogenen Gasmasse kann somit als festgestellt betrachtet werden. Demgemäß wird es auch einleuchtend, daß die vorher gestellte Frage über die denkbare Möglichkeit eines arbeitsleistungslosen Zusammenschrumpfens zweier gleicher und gleichartiger Gasvolumina nur bejahend zu beantworten ist. Das genannte Verfahren kann aber nur bei einer besonderen Verteilung der auf das Gas wirkenden und dessen Gleichgewicht haltenden äußeren Kräfte angewandt werden. Soll zum Beispiel das gegebene Gasvolumen v ohne äußere Arbeitsleistung zum n^{ten} Teil seiner Größe reduziert werden, so muß dasselbe zuerst in n gleiche aneinandergrenzende Abteilungen von der Größe v/n geteilt werden, jede Abteilung v/n ist hierauf, unabhängig von den übrigen, mittels äußerer Oberflächenkräfte im Gleichgewicht zu halten. Bei der auf die beschriebene Weise erfolgten Kraftverteilung können alle n aneinanderliegenden Volumenteile entweder auf beliebige Entfernung voneinander gebracht werden, ohne daß dadurch ihr Gleichgewicht gestört wird, oder sie können ohne jeglichen

Widerstand und ohne jegliche Arbeitsleistung so weit zusammengeschoben werden, bis sie den gemeinschaftlichen Volumenraum v/n unabhängig voneinander einnehmen. Es liegt also kein Grund vor, den Unterschied zwischen den chemisch gleichartigen und ungleichartigen Gasen in bezug auf die Möglichkeit des arbeitsleistungslosen Zusammenschiebens derselben aufrecht zu halten. Somit fällt auch der Unterschied zwischen den genannten Gasarten hinsichtlich ihrer Entropieänderungen weg. Darauf erweist sich aber auch sogleich die Unzulässigkeit derjenigen Betrachtungsweise, der gemäß die Entropie eines zusammenschiebbaren Gassystems mit derselben solch eines Gasvolumens verglichen wird, dessen Zusammenschrumpfen durch passend angebrachte Druckkräfte verhindert bleibt. Vom Standpunkte der genannten Betrachtungsweise aus könnte man nämlich jeder gegebenen Gasmenge beliebige Entropiegrößen unabhängig vom eingenommenen Volumenraum zuschreiben. Man denke sich zum Beispiel das Gasvolumen v in n gleiche nebeneinander bestehende Teile von der Größe v/n geteilt; man lasse jeden Volumenteil v/n bis auf die Volumengröße v sich nicht umkehrbar ausdehnen, wobei die entsprechende Temperatur unverändert bleibt, die Spannung n-mal kleiner wird und die gesamte Entropie sich vergrößert, man lasse darauf alle n erhaltenen Gasvolumina sich ohne äußere Arbeitsleistung in den gemeinschaftlichen Volumenraum v zusammenschieben. Man kommt auf diese Weise zum anfänglichen Gasvolumen mit derselben Temperatur und derselben Spannung, aber mit der vergrößerten Entropie zurück.

Um aus den oben angedeuteten Widersprüchen herauszukommen, ist zuerst zu beachten, daß die Definitionen, die bei der Herstellung des Entropiebegriffs den entsprechenden Betrachtungen zu Grunde gelegt werden, kaum zu dem Schluß führen können, daß die Entropie eines zusammengesetzten thermischen Körpersystems der Summe der Entropiegrößen gesamter Teile des Systems bedingungslos gleich gesetzt werden müßte. Es ist nämlich einleuchtend, daß der eben erwähnte Schluß sich nur auf die Größe der Entropieänderung anwenden läßt und zwar auf folgende Weise. Sind dS_1, dS_2 . . , die Entropieänderungen einzelner Teile eines zusammengesetzten Systems und ist dS die entsprechende

Gesamtänderung der Entropie des letzteren, so hat man stets, wenn die Temperatur θ für alle Teile dieselbe bleibt:

$$\theta\, d S = \theta\, d S_1 + \theta\, d S_2 + \ldots, \tag{10}$$

weil die dem System zugeführte Gesamtwärmemenge der Summe der von den einzelnen Teilen aufgenommenen Wärmequantitäten unbedingt gleich zu setzen ist. Es folgt aber aus (10), daß

$$S = S_1 + S_2 + \ldots + \text{Konst.}, \tag{11}$$

und man ersieht daraus, daß die Gesamtentropie sich von der Entropiesumme um eine Konstante unterscheidet, die je nach Umständen wohl als von Null verschieden ausfallen kann.

Außerdem muß man in den Fällen, wo es auf die Entropiegröße ankommt, wohl darauf achten, daß es sich nicht um die Entropie der Gasmengen, sondern um die Entropie der aus den Gasen unter Mitwirkung verschiedenartiger äußerer Kräfte zusammengestellten thermischen Systeme handelt. Dementsprechend kann die Entropiegröße nicht als die jeder gegebenen Gasmenge zugemessene Quantität, wie etwa die Wärmemenge, betrachtet werden, sondern die genannte Größe erweist sich als der Wert einer durch den Ausdruck der äußeren Arbeit bestimmten stetigen Funktion der sich umkehrbar ändernden thermischen Parameter.

Faßt man zum Beispiel zwei gleiche und chemisch identische Gasmengen ins Auge, die die gleichen Volumenräume v einnehmen und die gleichen Spannungen p besitzen, so darf man doch nicht die beiden Gase als zwei identische thermische Körpersysteme bedingungslos betrachten, denen etwa gleiche Entropiegrößen immer zuzuschreiben wären. Es kann nämlich dabei der Unterschied zwischen den beiden Gasen darin bestehen, daß die entsprechenden, das Gleichgewicht haltenden äußeren Kräfte die beiden Systeme in verschiedener Weise angreifen. Das eine System sei zum Beispiel durch den äußeren Druck im Gleichgewicht gehalten, der nur auf die äußere Grenzoberfläche des Volumens v wirkt. Das andere System sei in n gleiche aneinander anliegende Teile von der Größe v/n geteilt und der äußere Druck p sei auf den n Grenzoberflächen der letzteren angebracht. Dadurch wird für das erstere System

die Möglichkeit eines arbeitslosen Zusammenschiebens ausgeschlossen. Was aber das zweite System betrifft, so ist für dasselbe kein Hindernis vorhanden, sein Gesamtvolumen v in das n-mal kleinere Volumen v/n zu verwandeln. Die isothermische Verkleinerung des Gesamtvolumens v ist für das erstere System mit der Entropieverminderung unbedingt verbunden. Die Entropie des zweiten Systems bleibt dagegen unverändert, während das Volumen v des letzteren mittels arbeitsleistungslosen Zusammenschiebens auf die Größe v/n reduziert wird. Sollte die Entropie des zweiten Systems bei der erfolgten Verminderung des Gesamtvolumens auch verkleinert werden, so könnte dies nur durch die Verkleinerung jedes Partialvolumens v/n erreicht werden, wodurch das ganze System nicht zusammengeschoben, sondern zusammengedrückt wird. Es leuchtet nun auch weiter ein, daß dieselbe Größe des Gesamtvolumens v den verschiedenen Entropiegrößen des zusammenschiebbaren Gassystems entsprechen kann, da der thermische Zustand des letzteren von v ganz unabhängig bleibt und da die Größe v nicht zu den thermischen Parametern des betrachteten Systems zu zählen ist. Sollte also die Entropie eines zusammenschiebbaren Systems mit der eines unzusammenschiebbaren verglichen werden, so müßten die beiden Entropiegrößen als Funktionen des Partialvolumens v/n dargestellt werden, bei dessen gleichen Werten auch die zu vergleichenden Entropiegrößen einander gleich bleiben, abgesehen davon, daß die Werte des Gesamtvolumens dabei verschieden ausfallen können.

Bei den Betrachtungen, die zum Schluß über die Entropievermehrung der Gase durch Diffusion führen, scheint der Gedankenfehler gerade darin zu bestehen, daß dabei die thermischen Änderungen zweier ungleichartiger Gassysteme miteinander verwechselt werden. Das System der unter demselben gemeinschaftlichen Druck ineinander diffundierenden Gase ist entschieden als unzusammenschiebbar zu bezeichnen. Um auf ihre Entropieänderung zu schließen, pflegt man nun ein anderes und zwar zusammenschiebbares System ins Auge zu fassen, dessen Änderungen von den Parametern des ersteren nicht abhängen und somit nicht in Betracht gezogen werden können.

Übrigens ist noch zu beachten, daß die Änderungen der beiden obengenannten ungleichartigen Systeme auch so kombiniert werden können, daß man zum Endzustand des Diffusionsprozesses ohne jegliche Entropievermehrung oder sogar mit einer Entropieverminderung kommt. Um die durch die Diffusion angeblich hervorgebrachte Entropievergrößerung auszurechnen, pflegt man nämlich die Volumina v_1, $v_2 \ldots v_n$ der ineinander zu diffundierenden Gasmengen sich erst bis auf die einander gleichen Volumengrößen Σv_i mit Entropievermehrung ausdehnen und nachher sich in den gemeinschaftlichen Volumenraum Σv_i zusammenschieben zu lassen. Nun kann man aber das isothermische Ausdehnen der Gasvolumina v_1, $v_2 \ldots v_n$ sich auch ohne jegliche äußere Arbeitsleistung und somit ohne jegliche Entropieänderung denken: man braucht nur dazu, wie dies schon vorher auseinandergesetzt worden ist, sich die entsprechende Druckverteilung auf den Grenzen der voneinander abgesonderten Teile jedes Volumens vorzustellen, wodurch jedem Volumen die Eigenschaft der Zusammenschiebbarkeit erteilt wird. Sind nun darauf die auf die genannte Weise erweiterten Gasvolumina miteinander arbeitsleistungslos zusammengeschoben, so kommt man zum Endzustand des Diffusionsprozesses mit der unveränderten Entropiegröße. Andererseits kann man auch die vorläufige arbeitsleistungslose Erweiterung der einzelnen Volumina v_1, v_2, $\ldots v_n$ noch weiter als bis auf die Größe Σv_i hinauftreiben und dieselben wieder auf die Größe Σv_i, aber mit Entropieverminderung, reduzieren. In diesem Falle kommt man nach dem nachher erfolgten arbeitsleistungslosen Zusammenschieben der einzelnen Volumina zum Endzustand des Diffusionsprozesses sogar mit der verminderten Entropie.

Um aus den eben besprochenen Widersprüchen herauszukommen muß man entweder die Möglichkeit eines arbeitsleistungslosen Zusammenschiebens gleichartiger Gasvolumina verneinen, wozu eigentlich kein genügender Grund vorhanden ist, oder die oben angeführten einander widersprechenden Schlußfolgerungen verwerfen und nach der richtigen Betrachtungsweise suchen.

Um den richtigen Weg zur Beantwortung der Frage über die Entropieänderung durch Diffusion zu finden, muß zuerst

festgestellt werden, in welchem Sinne die Entropiegröße als geändert zu betrachten sei. Da die Entropie ihrer Definition gemäß sich nur als eine stetige und eindeutige Funktion der sich umkehrbar ändernden thermischen Parameter darstellen läßt, so kann dieselbe nur dann voneinander verschiedene Werte annehmen, wenn die thermischen Parameter geändert werden. Unter den thermischen Parametern sind aber außer der Temperatur diejenigen Größen zu verstehen, deren unendlich kleine Änderungen zur Bildung des Ausdrucks für die von den äußeren Kräften auf umkehrbarem Wege geleistete Arbeit beitragen. Außerdem ist zu beachten, daß die Ermittelung der Entropiefunktion nur dann möglich ist, wenn der genannte Ausdruck im voraus gegeben ist. Sind nämlich $a_1, a_2 \ldots a_n$ die thermischen Parameter und wird die äußere Arbeit dL in der Form

$$(12) \qquad -dL = p_1\,da_1 + p_2\,da_2 + \ldots p_n\,da_n$$

gegeben, so lassen sich die Ableitungen von der Entropiefunktion S durch die Gleichungen

$$(13) \qquad \frac{\partial S}{\partial a_1} = \frac{\partial p_1}{\partial \theta}, \qquad \frac{\partial S}{\partial a_2} = \frac{\partial p_2}{\partial \theta}, \text{ etc.}$$

bestimmen, wobei θ die absolute Temperatur bezeichnet. Ist außerdem auch c, die Wärmekapazität des betrachteten thermischen Systems, gegeben, so hat man dazu

$$(14) \qquad c = \theta \frac{\partial S}{\partial \theta}.$$

Die additive Konstante, die in die durch die Gleichungen (13) und (14) bestimmte Entropiefunktion hineinkommt, bleibt natürlich von den Größen $\theta, a_1, a_2 \ldots a_n$ unabhängig und kann nichts zur Entropieänderung beitragen. Es kann wohl der Fall vorkommen, wo die Entropiefunktion sich etwa in der Form

$$(15) \qquad S = f_1(a_1, a_2, \ldots a_k) + f_2(a_{k+1}, \ldots a_n) + \text{Konst.}$$

darstellen läßt. Zieht man dabei nur diejenigen Zustandsänderungen des genannten thermischen Systems in Betracht, die bloß von der Parametergruppe $a_1, a_2, \ldots a_k$ abhängen, so bleibt die Funktion $f_2(a_{k+1}, \ldots a_n)$ unverändert und die Summe

f_2 + Konst. spielt einstweilen die Rolle einer neuen additiven Konstanten. Kommt es nun nachher darauf an, auch die Änderungen der übrigen Parameter $a_{k+1}, \ldots a_n$ ins Auge zu fassen, so kann es den Anschein haben, als ob die entsprechende Entropieänderung durch die Änderung der additiven Konstante hervorgebracht würde. Es darf aber nicht vergessen werden, daß in diesem Falle der als eine additive Konstante betrachtete Ausdruck f_2 + Konst. jedenfalls als Funktion der Parameter $a_{k+1}, \ldots a_n$ schon dargestellt ist, was sich nur dann als möglich erweist, wenn die genannten Parameter in den Ausdruck der von den äußeren Kräften umkehrbar verrichteten Arbeit hineinkommen. Die mehrmals vorher angeführte übliche Betrachtungsweise scheint auch zum Schluß zu führen, daß die additive Konstante der Entropiefunktion durch den erfolgten Diffusionsprozeß um die Größe (9) wachsen muß, die von der Anzahl der ineinander diffundierenden Gasmoleküle abhängt. Dabei vermag man selbstverständlich auf keinen Ausdruck hinzuweisen, der die von den unendlich kleinen Änderungen der Molekülanzahl abhängige, von den äußeren Kräften umkehrbar verrichtete Arbeit, darstellen könnte. Die angeblich hergestellte Abhängigkeit der additiven Konstante von der Molekülanzahl wäre aber nicht anders zu ermitteln, als aus den Koeffizienten des differentiellen Arbeitspolynoms mittels der Gleichungen (13).

Es bleibt also nur ein Weg, die dem Diffusionsprozeß entsprechende Entropiefunktion zu finden, nämlich mit Hilfe des entsprechenden differentiellen Arbeitsausdrucks. Das thermische System der ineinander diffundierenden Gase, welches aus den verschiedenartigen einander berührenden Gasvolumina $v_1, v_2, \ldots v_n$ zusammengestellt ist und mittels des auf die äußere Grenzoberfläche des Gesamtvolumens Σv_i wirkenden Drucks p im Gleichgewicht gehalten wird, kann nicht ohne äußere Arbeitsleistung zusammengeschoben werden. Ebensogut bleibt das System nach dem vollendeten Diffusionsprozeß unzusammenschiebbar, während die verschiedenartigen Gase bei ihren Partialspannungen $p_1, p_2, \ldots p_n$ den gemeinschaftlichen Volumenraum $v = \Sigma v_i$ einnehmen. Die äußere Arbeit dL wird vor und nach der Diffusion resp. durch die folgenden Ausdrücke dargestellt:

$$(16) \begin{cases} dL = p(dv_1 + dv_2 + \ldots dv_n) = p\,dv \\ \text{und} \\ dL = (p_1 + p_2 + \ldots p_n)\,dv = p\,dv, \end{cases}$$

die, wie man sieht, einander gleich ausfallen. Da man außerdem vor dem Diffusionsprozeß

$$(17) \quad p v_1 = m_1 R_1 \theta, \quad p v_2 = m_2 R_2 \theta, \ldots p v_n = m_n R_n \theta$$

und nach demselben

$$(18) \quad p_1 v = m_1 R_1 \theta, \quad p_2 v = m_2 R_2 \theta, \ldots p_n v = m_n R_n \theta$$

hat, wobei θ die absolute Temperatur und $m_1, \ldots m_n$ die entsprechenden Massenmengen bezeichnen, so ergibt sich für die beiden Fälle:

$$(19) \qquad \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{\Sigma m_i R_i}{v},$$

woraus folgt:

$$(20) \qquad S = (\Sigma m_i R_i) \lg v + f(\theta).$$

Da aber weder die Temperatur θ, noch das Volumen v durch die Diffusion geändert werden, so kann man daraus nur den einzigen Schluß ziehen, daß die Entropie S auch dabei unverändert bleibt.

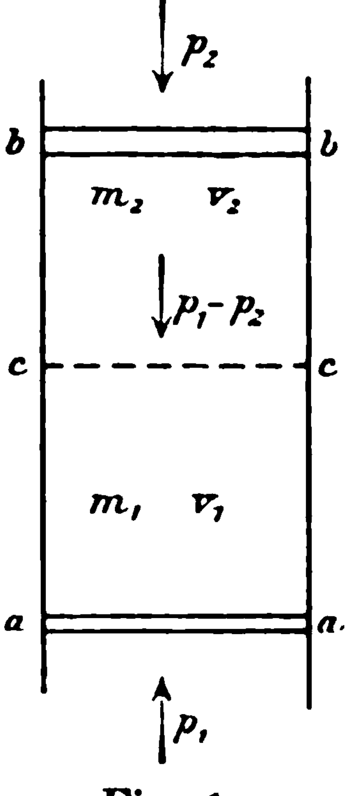


Fig. 1.

Um sich das Wesen des Diffusionsprozesses anschaulich zu machen, stelle man sich zwei chemisch identische Gasmengen m_1 und m_2 vor, welche die einander frei berührenden Volumenteile v_1 und v_2 eines zylindrischen Behälters ausfüllen und dabei die verschiedenen Spannungen p_1 und p_2 besitzen, so daß $p_1 > p_2$ ist. Der Behälter sei von außen durch zwei bewegliche undurchdringliche Kolben *a a* und *b b* abgeschlossen (vgl. die beistehende Figur). Die beiden Gasmengen bleiben im Gleichgewicht, wenn auf jede Flächeneinheit der Grenzoberflächen der Volumenräume v_1 und v_2 die äußeren Druckkräfte p_1 und p_2 entsprechend wirken. Die erforderliche Druckverteilung kann dadurch erreicht werden, daß man die Druckkräfte

p_1 und p_2 entsprechend auf die beweglichen Kolben wirken läßt und außerdem einen äußeren Druck $p_1 - p_2$ auf jede Flächeneinheit der freien Trennungsoberfläche zwischen den Volumenräumen v_1 und v_2 anbringt, und zwar in der Richtung von v_2 nach v_1. Nun bestehen zwischen den Größen p_1, p_2, v_1, v_2, m_1, m_2 und der Temperatur θ die Beziehungen:

$$(21) \qquad p_1 v_1 = m_1 R\theta, \quad p_2 v_2 = m_2 R\theta,$$

woraus man ersieht, daß bei den konstant gehaltenen Spannungen p_1 und p_2 die Volumenveränderungen nur dann zustande kommen können, wenn dabei auch die Massenmengen m_1 und m_2 sich ändern, das heißt, wenn ein Massenübergang von einem Volumenraum zum anderen durch die Trennungsoberfläche von statten geht, was durch die passende Abwechselung der Angriffspunkte des Trennungsoberflächendrucks $p_1 - p_2$ immer zu erreichen ist. Die bei den eben beschriebenen unendlich kleinen Volumenänderungen dv_1 und dv_2 von den äußeren Kräften geleistete Arbeit dL läßt sich in der Form darstellen

$$(22) \qquad -dL = p_1 dv_1 + p_2 dv_2.$$

Da aber die Gleichungen (21) bei konstant gehaltenem p_1 und p_2

$$(23) \qquad p_1 dv_1 + p_2 dv_2 = R\theta(dm_1 + dm_2)$$

ergeben und da

$$dm_1 + dm_2 = 0$$

ist, so kommt man zum Schluß, daß $dL = 0$. Da nun weiter p_1 und p_2 während des ganzen Vorgangs konstant und von der Temperatur θ unabhängig bleiben sollen, so ergibt sich

$$(24) \qquad \frac{\partial S}{\partial v_1} = \frac{\partial p_1}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial v_2} = \frac{\partial p_2}{\partial \theta} = 0,$$

was auf die entsprechende Unveränderlichkeit der Entropiegröße hinweist.

Wird das Volumen v_2 und somit die Massenmenge m_2 unendlich klein, so nimmt die übrige von der Größe

$$m_1 + m_2 = M$$

unendlich wenig sich unterscheidende Gasmasse das Volumen V_1 ein, das durch die Gleichung

$$p_1 V_1 = M R \theta \tag{25}$$

bestimmt wird. Wird dagegen v_1 unendlich klein, so läßt sich das von der übrigen Gasmenge eingenommene Volumen V_2 aus der Gleichung

$$p_2 V_2 = M R \theta \tag{26}$$

berechnen. Man ersieht also, daß die Gasmenge M auf die angedeutete Weise vom Volumen V_1 und von der Spannung p_1 ohne Entropieänderung und ohne äußere Arbeitsleistung zum Volumen V_2 und zur Spannung p_2 auf umkehrbarem Wege hinübergeführt werden kann. Sollten die Volumenänderungen und die mit ihnen verbundene Gasmassenüberführung mit einer gewissen von außen mitgeteilten Geschwindigkeit vor sich gehen, so würde dadurch dem ganzen Vorgang eine bestimmte Richtung vorgeschrieben und dessen Umkehrung bei der bestehenden Geschwindigkeit unmöglich gemacht. Man darf aber deshalb nicht einem solchen Vorgang die Eigenschaften einer umkehrbaren Zustandsänderung absprechen, da die entstandenen Geschwindigkeiten nicht von den in den Arbeitsausdruck dL hineinkommenden Kräften herrühren und da die letztgenannten Kräfte nichtsdestoweniger immerfort das Gleichgewicht halten.

Das eben betrachtete Gassystem kann nun noch komplizierter vorgestellt werden, damit es sich an die ineinander diffundierenden Gasmengen mehr anpasse. Man kann nämlich den äußeren auf die Trennungsoberfläche wirkenden Druck $p_1 - p_2$ sich dadurch verwirklicht denken, daß die Massenmenge m_2' irgend eines verschiedenartigen Gases dem im Volumenraum v_2 sich befindenden Gas beigemischt wird, und zwar auf die Weise, daß die Partialspannung des hineingepreßten Gases bis auf die Größe $p_1 - p_2$ hinaufsteige. Dabei fordern die Gleichgewichtsbedingungen, daß noch der äußere Druck $p_1 - p_2$ zu der auf den Kolben bb wirkenden Druckkraft p_2 hinzugefügt werde. Dementsprechend nimmt der ganze den genannten Kolben angreifende äußere Druck die Größe p_1 an. Dieser äußere Druck p_1 kann wieder dadurch verwirklicht werden, daß man die den Raum v_2 ausfüllende

Gasmischung mit der neuen Gasmenge m_1' in Berührung bringt, die die Spannung p_1 besitzt, den entsprechenden Volumenraum v_1' einnimmt und mit dem in den Volumenraum v_2 zuvor hinzugeführten Gas chemisch identisch ist. Soll das eben neu hinzugebrachte Gasvolumen v_1' mittels eines beweglichen Kolbens vom äußeren Raum abgeschlossen werden, so muß der äußere Druck p_1 auf jede Flächeneinheit des Kolbens wirken, damit das Gleichgewicht des ganzen Systems erhalten bleibe. Auf diese Weise kommt man zu der durch die beistehende Figur dargestellten Anordnung der Gasmassen.

Die in dem zylindrischen Behälter eingeschlossenen Gasmassen sind von außen durch zwei bewegliche Kolben *a a* und *d d* abgegrenzt. Die einander gleichen äußeren Druckkräfte p_1 halten die beiden Kolben im Gleichgewicht. Die Volumenräume v_1 und v_1' sind mit zwei chemisch verschiedenen Gasmengen m_1 und m_1' ausgefüllt, die die gleichen Spannungen p_1 besitzen. Das Volumen v_2 enthält die Mischung der beiden Gasarten, von denen der einen die Masse m_2 und die Spannung p_2, der anderen dagegen die Masse m_2' und die Spannung $p_1 - p_2$ zukommen. Die Druckwirkung der einen der beiden Gasarten auf die andere ist dieselbe, wie die der von außen angebrachten Kräfte. Das erste Gas übt nämlich den Druck p_1 auf die untere Trennungsoberfläche *c c* und den Druck p_2 auf die obere *b b* aus. Das zweite Gas drückt mit der Kraft p_1 auf die obere Trennungsoberfläche *b b* und mit der Kraft $p_1 - p_2$ auf die untere *c c*. Die Arbeitsleistung dL' der vom ersten Gas herrührenden Druckkräfte wird durch

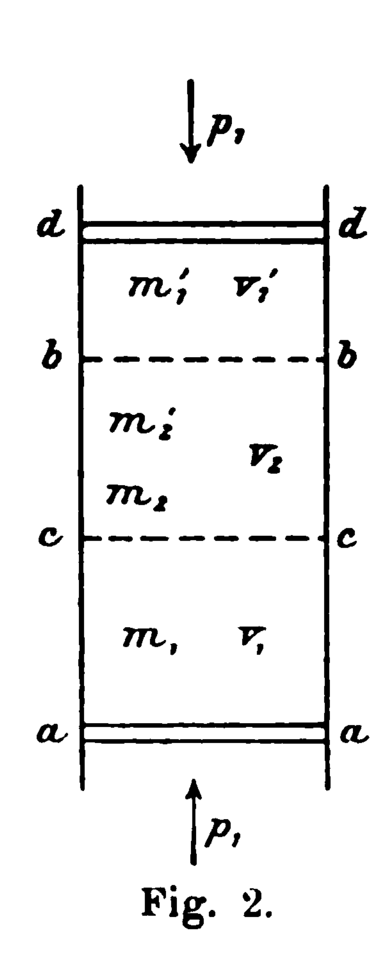


Fig. 2.

$$-dL' = p_1 dv_1' + (p_1 - p_2) dv_2 \tag{27}$$

dargestellt. Da aber

$$p_1 v_1' = m_1' R' \theta, \quad (p_1 - p_2) v_2 = m_2' R' \theta \tag{28}$$

und da p_1 und p_2 konstant bleiben, so ergibt sich

$$p_1 dv_1' + (p_1 + p_2) dv_2 = R' \theta (dm_1' + dm_2') = 0 \tag{29}$$

und somit $dL' = 0$.

Die Arbeitsleistung dL der vom zweiten neu zugefügten Gas herrührenden Kräfte ist schon durch die Formel (22) angegeben und fällt ebenso gleich Null aus.

Das eben beschriebene Anfügen des zweiten Gases als einer auf das erste Gas wirkenden äußeren Kraftquelle erteilt aber dem neu umgestalteten Gassystem eine besondere Eigenschaft. Da nämlich die Gasmoleküle ihre eigenen immerfort bestehenden Geschwindigkeiten besitzen, die auch das beständige Eindringen verschiedener Teile derselben Gasmasse ineinander hervorrufen, so hat der genannte Umstand zur Folge, daß die Volumenänderungen dv_1, dv_1' und dv_2 nur in der bestimmten Richtung und mit der von Anfang an bestimmten Geschwindigkeit von statten gehen können, ohne dabei, wie dies schon oben auseinandergesetzt wurde, die Eigenschaft der umkehrbaren Änderungen zu verlieren. Der oben erwähnten angestoßenen Geschwindigkeitsrichtung gemäß ändern sich die Volumina v_1, v_1' und v_2 auf die Weise, daß die beiden ersteren sich bis zur Null vermindern und das letztere sich bis auf die Größe V_2 vergrößert, die durch jede der Gleichungen

$$(29)\qquad \left\{ \begin{array}{l} V_2(p_1 - p_2) = M'R'\theta, \qquad V_2 p_2 = MR\theta, \\ \qquad\qquad V_2 p_1 = (MR + M'R')\theta \end{array} \right.$$

sich bestimmen läßt. Am Ende des Vorgangs vermischen sich die beiden Gase im Volumenraum V_2 miteinander und besitzen dabei entsprechend die Partialspannungen p_2 und $p_1 - p_2$. Was nun die den beiden Gasen zukommenden Entropiegrößen betrifft, so müssen dieselben nach dem Vorhergesagten als unverändert betrachtet werden. Man sieht aber, daß die eben beschriebene Zustandsänderung des betrachteten zusammengesetzten Gassystems dem Diffusionsvorgang genau entspricht, und daß für den letzteren die vorher abgeleiteten Schlußfolgerungen auch als geltend angenommen werden müssen.

Faßt man endlich jede beliebige durch die äußeren Kräfte im Gleichgewicht gehaltene chemisch homogene Gasmenge ins Auge, so muß man zugeben, daß in solchem, ins Gleichgewicht gesetzten Massensystem innere Molekularbewegungen dennoch fortwährend vor sich gehen und darin nämlich bestehen, daß jede zwei benachbarte Volumenteile der betrachteten Gasmenge

ihre Moleküle gegeneinander umtauschen. Solche Bewegungen sind aber der Art, daß sie jedenfalls als Diffusionsprozeß der gleichartigen Gasmassen ineinander angesehen werden müssen. Wollte man also bei der Annahme der Entropievermehrung durch Diffusion bleiben, so müßte man auch anerkennen, daß die genannten Molekularbewegungen die fortdauernde Entropiezunahme bis ins Unendliche zur Folge haben.

Franzensbad, August 1903.

(Eingegangen 12. September 1903.)

47. Über die Größe der Kristallmoleküle.

Von **Rud. Wegscheider** in Wien.

In den Naturwissenschaften ist jede Betrachtungsweise erlaubt, die aus klar festgelegten Voraussetzungen mit Hilfe logisch (mathematisch) richtiger Schlüsse zu Folgerungen führt, die mit der Erfahrung verglichen werden können. So mag es wohl auch gestattet sein, aus Anlaß der Feier eines Mannes, dessen glänzende Forschungen zum großen Teile auf den einfachsten Annahmen über die Beschaffenheit der Moleküle fußen, eine Lanze für die Annahme recht komplizierter Moleküle zu brechen.

Van't Hoff[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß man die Molekulargewichte fester Körper aus Gleichgewichten ableiten könne, an denen feste Lösungen beteiligt sind. Insbesondere hat auch der Nernstsche Verteilungssatz[2]) für solche Schlüsse Verwendung gefunden. Wenn die so erhaltenen Molekulargewichte sich auch zunächst auf den in der festen Lösung in kleiner Menge enthaltenen Bestandteil beziehen, so ist es doch bei isomorphen Mischungen sehr wahrscheinlich, daß dieselben Molekulargewichte auch den reinen Körpern zukommen, welche dieselbe Form haben wie die Mischkristalle und die Endpunkte der Mischungsreihe bilden.[3])

Als Ergebnis der diesbezüglichen Untersuchungen betrachtet man den Satz[4]), „daß der feste Zustand sich nicht durch einen komplizierten Molekularbau auszeichnet, sondern daß auch bei fest gelösten Körpern die Moleküle häufig der auf Grund chemischer Tatsachen denkbar einfachsten Molekulargröße entsprechen und höchstens den doppelten Wert haben".

---

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 336. 1890.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 110. 1891; 9. p. 137. 1892.

3) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 336. 1890.

4) J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theor. u. phys. Chem., 2. Heft, 2. Aufl. p. 65; vgl. auch V. Rothmund in Dammers Handb. d. anorg. Chem. 4. p. 26.

Für die Verteilung eines Stoffs X zwischen einen Mischkristall und eine zweite Phase (etwa eine Lösung) fordert diese Auffassung folgendes. Seien die Konzentrationen von X im Mischkristall und in der zweiten Phase x und c, so soll in der Regel x/c, ausnahmsweise x/c^2 bei gegebener Temperatur konstant sein.

Das Zutreffen dieser Beziehungen beweist nicht unbedingt die Einfachheit der Kristallmoleküle; denn sie bleiben auch noch gültig, wenn X in Form von Molekülen XY_n bez. X_2Y_n auftritt [1]), wo Y den Hauptbestandteil des Mischkristalles bedeutet. Die Verteidigung komplizierterer Kristallmoleküle braucht sich aber gar nicht hierauf zu berufen. Denn in der Regel ist weder x/c, noch x/c^2 konstant.

Zwar hat Nernst [2]) die Konstanz von x/c für $KClO_3$ bei der Löslichkeit seiner Mischkristalle mit $TlClO_3$ angenommen, aber wesentlich nur, weil die Verhältnisse x^2/c und x/c^2 noch viel weniger konstant sind. Roozeboom [3]), dem wir die einschlägigen Beobachtungen verdanken, hebt hervor, daß x/c nicht konstant ist; es ist in der Tat unverkennbar, daß die Werte dieses Verhältnisses einen regelmäßigen Gang zeigen.

Im Sinne der Konstanz von x/c^2 hat Küster [4]) seine Versuche über die Mischkristalle aus Naphtalin und β-Naphtol gedeutet. Indes hat Bodländer [5]) mit Recht hervorgehoben, daß die Konstanz gerade dort aufhört, wo sie am besten zutreffen sollte, nämlich bei kleinem x.

Eine umfassende Zusammenstellung eigener und fremder Versuche über die Löslichkeit von Mischkristallen hat Fock [6]) gegeben. Unter 29 Beispielen zeigt keines konstantes x/c^2 und nur vier (oder wenn man zwei Fälle hinzurechnet, in denen c/x von Fock, trotz des deutlichen Ganges, als ausreichend konstant betrachtet wurde, sechs) konstantes x/c (1. Gruppe). In

---

1) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II[2]. p. 592; G. Bodländer, Neues Jahrb. f. Mineralogie XII. Beilageband p. 78. 1899.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 141. 1892.

3) B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 535. 1891.

4) F. W. Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 17. p. 357. 1895.

5) G. Bodländer, Neues Jahrb. f. Mineralogie XII. Beilagebd. p. 103. 1899.

6) A. Fock, Zeitschr. f. Kristallograph. 28. p. 337. 1897.

der Regel (18 Fälle, 2. Gruppe) tritt mit steigendem x Fallen von c/x und Steigen von $c/\sqrt{x}$ ein. In drei Fällen (3. Gruppe) steigen sowohl c/x als $c/\sqrt{x}$, in 4 (allerdings weniger beweiskräftigen) Fällen (4. Gruppe) sinken beide Quotienten. Beschränkt man sich auf binäre Elektrolyte und scheidet außerdem die Fälle aus, bei denen es an Beobachtungen mit kleinem x mangelt, so ändert sich das Bild nicht wesentlich. Unter zehn Fällen gehören zur ersten Gruppe zwei (vier?), zur zweiten sechs, zur dritten zwei Fälle, zur vierten keiner.

Die Annahme zusammengesetzter Kristallmoleküle X_n genügt für sich allein nicht, um die Beobachtungen darzustellen. Setzt man c^n/x konstant, so würde in den letzten drei Gruppen der Reihe nach $1 < n < 2$, $n < 1$, $n > 2$ sein. Die Anschauung, daß der gelöste Stoff im Mischkristall Moleküle X_3 (oder höhere), in der Lösung. Moleküle X_1 bilde, reicht also vielleicht zur Deutung der 4. Gruppe, aber nicht der 2. und 3. Gruppe aus. Letztere erfordern gebrochene Werte von n, die keine theoretische Bedeutung haben. Fock nimmt in der erwähnten Abhandlung einfache Kristallmoleküle an, aber auf Grund irriger theoretischer Betrachtungen.[1])

Man könnte nun versuchen, das Verhalten der 2. und 3. Gruppe auf Störungen durch Nebeneinflüsse zurückzuführen. Eine bei der Berechnung nicht berücksichtigte Störung bildet die elektrolytische Dissoziation in der wässerigen Lösung. In der besprochenen Abhandlung[2]) war Fock (wohl mit Recht) der Ansicht, daß die Berücksichtigung der Dissoziation die Inkonstanz von c/x quantitativ nicht erklären könne. Später[3]) hat er allerdings die Dissoziation für die Inkonstanz verantwortlich gemacht; dabei muß er aber die unwahrscheinliche und durch keine andere Tatsache gestützte Annahme machen, daß bei einer Konzentrationserhöhung von 23 Proz. der Dissoziationsgrad fast auf die Hälfte herabgeht. Daß die Dissoziation die Inkonstanz von c/x nicht allein verschuldet, geht mit großer Wahrscheinlichkeit aus den erwähnten Roozeboom-

1) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**. p. 536. 1897; A. Fock, l. c. **25**. p. 74. 1898; G. Bodländer, N. Jahrb. f. Mineral. XII. Beilageband p. 111.

2) p. 354, 356, 361.

3) A. Fock, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**. p. 77. 1898.

schen Versuchen mit $KClO_3$ in $TlClO_3$ hervor; denn bei diesen war x/c nicht konstant, obwohl die Dissoziation auf Grund guter Beobachtungen und ziemlich unbedenklicher theoretischer Anschauungen rechnerisch berücksichtigt wurde.

Wenngleich die Versuche noch anderen Bedenken (insbesondere wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit in festen Körpern) ausgesetzt sind, so erwecken sie doch im ganzen den Eindruck, daß x/c^n (wo n eine ganze Zahl) in der Regel nicht konstant ist, und daß daher die theoretischen Anschauungen unzutreffend sind, welche diese Konstanz erwarten lassen. In der Tat läßt sich eine Theorie der isomorphen Mischungen ableiten, welche mit den Beobachtungen über die Löslichkeit der Mischkristalle besser im Einklang steht.

Neue Theorie der isomorphen Mischkristalle.

Ich behalte folgende zwei Voraussetzungen bei:

1. *Isomorphe Mischungen sind feste Lösungen.*[1])

2. *Sämtliche Moleküle eines Mischkristalles sind ähnlich zusammengesetzt.*

Ich nehme ferner zusammengesetzte Kristallmoleküle und in Mischkristallen Verbindungen der Bestandteile an. Zusammen mit der zweiten Voraussetzung führt das zu folgender Anschauung:

Es seien X und Y die analog gewählten gewöhnlichen chemischen Formeln der Bestandteile des Mischkristalles entsprechend den in einer zweiten Phase (Lösung oder Gas) auftretenden Molekülen. Y sei im Mischkristall das Lösungsmittel und habe darin die Molekülformel Y_n, wo n eine ganze Zahl. Dann hat nach Voraussetzung 2 auch X im Mischkristall die Formel X_n; die Verbindungen von X und Y entsprechen der allgemeinen Formel $X_\alpha Y_{n-\alpha}$, wo für α alle ganzen Zahlen zwischen Null und n möglich sind. Ich mache also die Voraussetzung:

---

1) G. Bodländer hat sich gegen diesen Satz ausgesprochen, weil sich die Mischkristalle den Lösungsgesetzen nicht zu fügen scheinen (Neues Jahrb. f. Mineral. XII. Beilageband p. 114. 1899). Dagegen betrachten Bruni (Chem. Centralbl. 1899. II. p. 1088.), Roozeboom (Zeitsch. f. phys. Chem. 30. p. 393. 1899) und Sommerfeldt (Chem. Centralbl. 1901. I. p. 759.) die Mischkristalle als feste Lösungen.

3. ***Der Mischkristall besteht aus den Molekülen*** X_n, $X_{n-1}Y$, ..., $X_a Y_{n-a}$, ..., $X Y_{n-1}$, Y_n, ***zwischen denen sich Gleichgewichte einstellen.***

Die mathematische Entwickelung dieser Theorie beansprucht zu viel Raum, als daß ich sie an dieser Stelle veröffentlichen könnte. Hier sei nur erwähnt, daß die Theorie je nach den Werten der Gleichgewichtskonstanten steigendes, fallendes oder konstantes x/c vorhersehen läßt; auch konstantes x/c ist also mit komplizierten Kristallmolekülen verträglich. x/c^2 soll für kleine x jedenfalls fallen; da aber schon bei $n = 3$ Kurven mit einem Minimum und einem Maximum möglich sind, bietet die Theorie auch Raum für das Ansteigen von x/c^2, Somit ist diese Theorie imstande, die Beobachtungen über die Löslichkeit der Mischkristalle darzustellen. Wir kommen daher zu dem Schluß:

Die Annahme zusammengesetzter Kristallmoleküle entspricht den Tatsachen besser als die Annahme einfacher Moleküle.

Man könnte vielleicht meinen, daß dieser Satz den Beobachtungen über die Änderung des Umwandlungspunktes polymorpher Formen durch isomorphe Beimengungen widerspricht. Das ist aber nicht der Fall. Denn Rothmund[1]) konnte aus seinen diesbezüglichen Versuchen nur den Schluß ziehen, daß das Molekulargewicht des fest gelösten CCl_4 in monoklinem und regulärem CBr_4 dasselbe ist.[2]) Reinders[3]) schließt allerdings, daß $HgBr_2$ in HgJ_2 die einfache Formel habe. Aber die Annahme, daß im wesentlichen die Moleküle $(HgBr_2)(HgJ_2)_{n-1}$ fest gelöst sind, ist ebenfalls möglich und würde sogar die bei Reinders nicht besonders befriedigende Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Zahlen verbessern. Zur Annahme komplizierter Kristallmoleküle führt eine Arbeit von W. Müller.[4]) Dieser hat aus Beobachtungen über die Umwandlung von KNO_3-haltigem NH_4NO_3 bei 30° den Schluß gezogen, daß das Molekulargewicht des KNO_3 in der unterhalb

---

1) V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **24.** p. 705. 1897.

2) Vgl. übrigens hierzu G. Bodländer, Neues Jahrb. f. Mineral. XII. Beilageband p. 100.

3) W. Reinders, Zeitschr. f. phys. Chem. **32.** p. 532. 1900.

4) W. Müller, Zeitschr. f. phys. Chem. **31.** p. 358. 1899.

30° stabilen Modifikation $^4/_3$ des in der oberhalb stabilen Form ist. Daraus ergeben sich als einfachste Formeln $(KNO_3)_4$ und $(KNO_3)_3$.

Auf die Bildung von zusammengesetzten Molekülen in festen Körpern deuten ferner die Dampfspannungsmessungen Hollmanns [1]) an Mischkristallen aus Vitriolen und aus Alaunen hin. Ob gerade die von Hollmann angenommenen Verbindungen auftreten, lasse ich vorerst dahingestellt.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die Löslichkeit der Mischkristalle mit dem Gleichgewicht zwischen Farbstoffen und Fasern [2]) manche Ähnlichkeit hat. Wenn auch für den letzteren Fall eine ausschlaggebende Rolle der Oberflächenspannung [3]) in erster Reihe in Betracht kommt, so könnten die Erscheinungen doch vielleicht auch durch die Annahme beschrieben werden, daß die Faser mit dem Farbstoff Verbindungen in mehreren Verhältnissen bildet, die miteinander (und vielleicht auch mit der Faser) eine feste Lösung geben. Die chemische Beschaffenheit der Faserstoffe ist dieser Annahme nicht ungünstig.

---

1) R. Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **37.** p. 203, 212; **40.** p. 577. 1901.

2) Vgl. die Arbeiten von Walker und Appleyard, sowie von v. Georgievics, Monatsh. f. Chem. **21.** p. 845. 1900 (mit Springer), Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. **2.** Heft 13. 1903 u. a.

3) F. Kaufler, Wiener. Sitz.-Ber. IIa. **111.** p. 935. 1902.

(Eingegangen 13. September 1903.)

48. The Principle of Dynamical Similarity in Molecular Physics.

By **William Sutherland** in Melbourne.

The most important kind of dynamical similarity is that in which the similar systems have their kinetic and potential energies in the same ratio. A single varying system will be always dynamically similar to itself if its kinetic energy bears a fixed ratio to its potential energy. Since motion and position are purely relative, the quantities of kinetic and potential energy ascribed to a system depend on the arbitrary definitions of zero kinetic and zero potential energy. In applying the principle of dynamical similarity to molecular physics the kinetic energy may be taken to be the same as that investigated in the kinetic theory of gases, and the potential energy as the work required to separate the molecules to an infinite distance apart without changing their total kinetic energy. These are the two most important dynamical quantities which appear in the kinetic theory of gases, when cohesional forces are taken into account.

The fundamental importance of their ratio is indicated by the prominent part it plays in Boltzmann's Law of Distribution. That law gives for the chance that a system of molecules in dynamical equilibrium shall have its coordinates between $x_1 \ldots$ and $x_1 + dx_1 \ldots$ the expression

$$(1) \qquad A e^{-2h\chi} dx_1 \ldots dy_s \ldots dz_n$$

in which h is inversely proportional to the mean kinetic energy of a molecule, and χ is proportional to the mean potential energy of a molecule.

In molecular investigations the principle of dynamical similarity must be used along with other principles. Of these the principle of kinematical similarity in molecular motions

is a useful one. In kinematical similarity we may include strict geometrical similarity between molecular orbits, and a more general similarity of the following nature. Consider the motion of planets and comets round the sun. There are the two main classes of orbit, the ellipse with its finite range and the hyperbola with its infinite range open at infinity. Between these lies the transition case of the parabola of infinite range but closed at infinity. The planetary orbit is elliptic, parabolic, or hyperbolic according as the kinetic energy of the planet at any place is less than, equal to, or greater than that which would have been acquired by it in falling to that place from a position of rest at an infinite distance from the sun. But this latter is an appropriate measure of the potential energy of the planet, so that kinematical similarity is connected with dynamical through the ratio of potential to kinetic energy. In molecular physics the relative orbits of neighbour molecules can be divided into the two main classes, those of finite, and those of infinite range, with a transition case in which kinetic energy is always equal to potential. Kinematically we may define a vapor or gas as a collection of molecules in which the average relative orbit of two neighbours is portion of a curve of infinite range. In a liquid the relative orbit of two neighbours, while they are under one another's influence, is portion of an orbit of finite range.

At the critical point the average relative orbit is portion of a curve of infinite range on the verge of changing into one of finite range. The average kinetic energy is equal to the average potential energy. Moreover at the critical point the actual orbits do not cluster about two different types. In a paper on The Electric Origin of Molecular Attraction[1], I have shown that the valency charges of electricity belonging to the atoms of a molecule form electric doublets, which attract and repel one another as magnets do, with a force varying inversely as the fourth power of the distance between them. The attractive forces and the repulsive acting on a molecule neutralise one another on the average, except in the case of neighbours. For example two molecules, which are about to

1) Phil. Mag. (6) 4. p. 625. 1902.

pass close to one another, exert a stronger force on one another than any other molecule exerts on either of them. If the force is attractive, it tends to increase itself by drawing the two molecules nearer to one another; if repulsive, it tends to decrease itself. Thus the attractive forces preponderate, and we have the phenomena of cohesion. Thus, although the range of the electric forces is infinite, the total effect is the same as if remote molecules had no action on one another. Cohesion is almost entirely due to the attractions of molecules which are close neighbours of one another. In other words the range of molecular attraction is practically of the order of magnitude of the distance between neighbour molecules.

In The Molecular Constitution of Water[1]), I have shown that the surface film in water has an effective thickness not greater than ten times the distance between neighbour molecules. In molecular physics then the mutual actions of immediate neighbours are of preponderating importance, and the relative orbits of neighbours become an essential part of the field of investigation. For example by the consideration of molecular orbits it was possible[2]) to account for the effect of molecular attraction on the viscosity of gases. To illustrate the usefulness of the principles of dynamical and kinematical similarity I shall apply them to the investigation of the two following subjects

1. van der Waals' Principle of Corresponding States,

2. a Dynamical Theory of Capillarity with special Reference to the Law of Eötvös.

1. *The Principle of Corresponding States* is a most valuable one in comparative physics, and yet van der Waals was led to it by means of his equation

$$(2) \qquad \frac{3}{2} pv = \frac{3}{2} R\Theta + \frac{3}{2} R\Theta \frac{b}{v-b} - \frac{3}{2} \frac{l}{v}$$

which fails to represent the behaviour of ordinary substances even in the gaseous state. It does not even roughly represent the behaviour of liquids, although some of the most important

1) Phil. Mag. (5) 50. p. 460. 1900.
2) Phil. Mag. (5) 35. p. 211. 1893.

cases of Corresponding States relate to liquids. This paradoxical result of the discovery of broad generalisations by means of an equation incapable of representing the facts of a single average substance is due to the one conspicuous merit of the equation of van der Waals, that it was of the right dynamical form through being founded on the equation of the virial of Clausius. The Principle of Corresponding States was discovered, because the equation of van der Waals involved the principle of dynamical similarity. In the equation as written above the term on the left hand is the virial of the pressure, the first on the right hand is the translatory kinetic energy, the second is the virial of the forces that act during molecular collisions, and the third is the virial of the molecular attractions. According to the law of the inverse fourth power while $3l/2v$ is the virial of the molecular attractions, l/v is their potential energy. In any case a virial term is in effect an energy term, so the equation of van der Waals gives a relation amongst the ratios of three energies to the translatory kinetic energy. It happened that the equation contained also only three parameters R, b and l. The equation and the two conditions $dp/dv = 0$, $d^2p/dv^2 = 0$ for the critical point give for the critical pressure, volume, and temperature the values

$$(3) \qquad p_c = l/27b^2, \quad v_c = 3b, \quad \Theta_c = 8l/27bR.$$

By means of these R, b and l can be eliminated from the original equation, with the well known result, that if for each substance p, v and Θ are measured in terms of p_c, v_c and Θ_c, then one and the same equation holds for all substances. This result is the basis on which van der Waals' deduction of the Principle of Corresponding States rests, but it is not the correct dynamical basis. The simplest way of proving this last statement is to bring forward the contrast between the equation for element gases and compounds demonstrated in the laws of moleculare force.[1]) From the splendid experimental material of Amagat it was shown that the equation of van der Waals applies to the element gases H_2, O_2, N_2 and also to CH_4 to below the critical volume, but for compounds such as CO_2 and $(C_2H_5)_2O$ the closest representation of their behaviour

5) Phil. Mag. (5) 35. p. 211. 1893.

in the gaseous state with an equation of three parameters is given by the form

$$(4) \qquad \frac{3}{2} p v = \frac{3}{2} R\Theta + \frac{3}{2} R\Theta \cdot \frac{2k}{v+k} - \frac{3}{2} \frac{l}{v+k}.$$

In the virial of the collisional forces instead of the $b/(v-b)$ of van der Waals we find $2k/(v+k)$. The van der Waals' relation $v_c = 3b$ has thus no application to compound substances, and his demonstration of the Principle of Corresponding States has no direct validity. Recent attempts have been made to improve the term $b/(v-b)$ of van der Waals by higher theoretical approximations, as for instance by G. Jäger, Boltzmann, Reinganum and van der Waals himself, but it seems to me that the contrast between (2) for elements and (4) for compounds indicates that, while the collision of molecules in the elements and CH_4 can be treated as dynamically similar to the collision of elastic spheres, the collision in compound gases is dynamically of a totally different nature. In the case of C_2H_4 we have an intermediate type of equation. It is to be noticed that in (4) the l/v of (2) is replaced by $l/(v+k)$ which I take to stand for $l/v - lk/v(v+k)$, so that the virial of the attractive forces in compounds is complicated by the same cause as changes the theoretical $v-b$ into $v+k$. The dynamical dissimilarity between elements and compounds emphasises the importance of the two types of similarity with transition cases such as that of C_2H_4.

From the point of view of simple mathematical illustration of continuity between the vaporous and liquid states the equation of van der Waals has the advantage of giving only one real value of v for a given pressure at temperatures above the critical, and three real values at temperatures below the critical, so that it is possible in Maxwell's method to apply James Thomson's ideas to the calculation of saturation pressures. But from the physical point of view this mathematical property of the equation has nothing to recommend it, as it is quite improbable that any single simple algebraic expression can represent at the same time the behaviour of a collection of molecules whose orbits are of infinite range and of molecules of finite orbit. The equation (4) being only

a quadratic in v cannot give the critical point by means of the conditions $dp/dv = 0$, $d_2 p/dv_2 = 0$, but that fact does not constitute a defect in it.

Returning to the expressions (3) we have for the element gases

$$\frac{l}{v_c} = \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{2} R\Theta_c \tag{5}$$

an equation which asserts that at the critical point the potential energy of the molecules is equal to $3/4$ of their translatory kinetic energy. By our kinematical definition of the critical point we expect the potential energy to be equal to the kinetic. But if, just as we take l/v to be the potential energy associated with the internal attractional virial $3l/2v$, we assume that pv is a store of potential energy associated with the external virial $3pv/2$, then since by (3)

$$p_c v_c = \frac{1}{4} \cdot \frac{3}{2} R\Theta_c$$

the total potential energy would become

$$l/v_c + p_c v_c = 3R\Theta_c/2,$$

and in this interpretation we have potential energy equal to kinetic energy, just as in our kinematic condition for the critical point. Thus then the condition on which we can apply our principles of dynamical and kinematical similarity and represent the behaviour of a number of molecules forming a natural gas by means of the behaviour of a representative free pair, like the two components of a binary star is as follows: — suppose the attraction between the two increased in the proportion $1 + p_c v_c/l$. Dynamically we can treat $3pv/2$ as part of the attractional virial, as is indeed obvious from Clausius' original equation of the virial.

While the equation for van der Waals makes $R\Theta_c = 2{,}667\, p_c v_c$, it has been proved from experimental data[1]) that for 26 compounds of regular behaviour $R\Theta_c = 3{,}82\, p_c v_c$ on the average, the coefficient ranging from 3,670 for CCl_4 to 3,949 for ethyl acetate. The difference between 2,667 and

1) Vgl. S. Young, Phil. Mag. (5) 50. p. 291. 1900.

3,82 brings out the dynamical dissimilarity between the element gases with methane on the one hand and ordinary compounds on the other. The parameter k in (4) is nearly equal to the critical volume, so that in compounds at the critical volume we have $l/2v_c + p_c v_c$ nearly equal to

$$\frac{4}{3} \cdot \frac{3}{2} R\,\Theta_c,$$

that is, to 4/3 of the translatory kinetic energy. On the principle of dynamical similarity with the usual assumptions as to molecular collisions the last coefficient ought to be 1 instead of 4/3. Thus the usual assumptions as to the nature of molecular collisions seem not to apply to compounds. The chief assumption is that the collision is an instantaneous act and that the relative orbit after collision is the image of that before collision. The causes then which give for compounds the form of equation (4) instead of (2) seem to spring from atomic entanglement of molecules during collision, so that the relative orbits cannot be described as consisting solely of arcs of orbits described under pure attraction, but consist of such arcs separated by a more complicated motion during the finite time of a collision.

The result is that if we wish to treat the molecules of compounds as elastic spheres we must suppose them to have only about 3/4 of their total equivalent potential energy.

The Principle of Corresponding States for compounds amounts then to this: — there is a certain density at which the average potential energy per molecule is equal to (or in a fixed ratio to) the average kinetic energy, this is the critical density. If then for any other state of a number of molecules the kinetic and potential energies are expressed in terms of the critical values, an equation is obtained which contains no specific parameters, but only absolute constants expressing the fact that kinematical similarity is the consequence of dynamical.

The kinematical account of the process of liquefaction is simple. At the critical density the average orbit is just passing from infinite range to finite range. There are pairs of molecules with finite range and pairs with infinite range, but these pairs are mixed in such proportions that the average

orbit is just passing from infinite to finite range. Suppose the temperature lowered without variation of volume, then the average orbit is now of finite range, though there are still pairs whose relative orbit is of infinite range. The pairs of finite range being in a majority now have more tendency to cohere than to separate, and so a number condense as liquid, until the number escaping at the liquid surface is equal to the number captured.

A further example of the principles of dynamical and kinematical similarity is the formula for the rigidity n of a metal at absolute temperature Θ, the absolute melting point being T[1]) namely

$$\frac{n}{N} = 1 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2$$

here the melting point has a similar dynamical significance to that of the critical point in fluids.

2. *A Dynamical Theory of Capillarity with special Reference to the Law of Eötvös.*

In the classical theory of capillarity as expounded by Laplace, Young and Gauss only statical considerations are used. The kinetics of molecules are entirely disregarded. Yet only by kinetic considerations can we bring the classical theory into harmony with those modern experimental investigations which culminated in the discovery of Eötvös that the surface tensions of liquids furnish a beautiful instance of the principle of dynamical similarity. For the surface tension of a liquid of uniform density ϱ_1 in contact with its vapor of uniform density ϱ_3 the principles of Laplace give the expression

$$\alpha = (\varrho_1 - \varrho_3)^2 \int_0^\infty \zeta \psi(\zeta) d\zeta$$

where $\psi(\zeta)$ is connected with the law of molecular attraction by certain relations. This expression agrees with experimental results in only one particular, namely that it makes the surface tension vanish at the critical point, where $\varrho_1 = \varrho_3$.

At temperatures below the critical surface tension is not

1) A Kinetic Theory of Solids. Phil. Mag. (5) 32. p. 215 and 524. 1891.

proportional to $(\rho_1 - \rho_3)^2$. Yet in other respects the statical theory leads correctly to useful results; for example I have found[1]) that the surface tension of a mixture of p parts by weight of a liquid 1 with $1 - p$ parts of a liquid 2 can be obtained from their surface tensions and densities by the relation

$$(6) \qquad \alpha / \varrho^2 = \{p\, \alpha_1^{1/2} / \varrho_1 + (1 - p)\, \alpha_2^{1/2} / \rho_2\}^2 .$$

This relation embodies the important principle that if the attraction between two molecules of the liquid 1 is $3\,\alpha_1^2 / r^4$, and between two molecules of 2 is $3\,\alpha_2^2 / r^4$, then the attraction between a molecule of 1 and a molecule of 2 at the same distance r is $3\,\alpha_1\,\alpha_2 / r^4$. This has been verified by Obermayer's measurements of the rate of variation of the diffusion of gases with temperature. There is need therefore and encouragement to bring the classical theory into harmony with the later kinetic theory of matter.

The argument of Eötvös[2]) is a pure application of the principle of dynamical similarity. The origin of surface tension is not considered, but, accepted as a fact, it is shown by means of corresponding states to be subject to the general law that

$$d\{\alpha\,(m / \varrho)^{2/3}\} / dt$$

is the same for all liquids. A dynamical theory of capillarity must establish the connection between this experimentally verified law and the sound parts of the classical statical theory.

To accomplish this we must investigate the dynamics of the transition layer between liquid and vapor with the aid of the principles of molecular orbits. Consider a volume V_1 of liquid of density ϱ_1 in contact with a volume V_3 of its saturated vapor of density ϱ_3 over a surface S. The rest of the surface of V_1 and V_3 will be ignored as foreign to this discussion. On the liquid side of S there is a region of variable liquid density, and on the vapor side a region of variable vapor density. Let us imagine these replaced by a layer of thickness t_1 and density ϱ_1, and a layer of thickness t_3 and density ϱ_3, and let

1) Phil. Mag. (5) 38. p. 1 and 188. 1894.

2) R. Eötvös, Wied. Ann. 27. p. 448. 1886.

ϱ_2 be an average density of all the matter in the two layers when made into a single homogeneous layer of thickness $t_1 + t_3$. Then on the principles of Laplace and Gauss the potential energy of unit mass of the liquid may be written $K\varrho_1$, of the vapor $K\varrho_3$, and for that of the transition layer we will write $K\varrho_2$. Thus we localise potential energy with the matter with which it is associated, a proceeding which is justified if the range of molecular attraction is restricted in the manner suggested in the Electric Origin of Molecular Attraction. This localisation of potential energy is similar to Maxwell's localisation of energy in electric and magnetic fields of force. For the whole potential energy then we write

$$(7) \quad \begin{cases} K\varrho_1^2(V_1 - St_1) + K\varrho_3^2(V_3 - St_3) + K\varrho_2^2 S(t_1 + t_3) \\ = K\varrho_1^2 V_1 + K\varrho_3^2 V_3 + KS\{t_1(\varrho_2^2 - \varrho_1^2) + t_3(\varrho_2^2 - \varrho_3^2)\}. \end{cases}$$

Laplace's K is identical with l in (2) and (4). His symbol is introduced on account of its historical associations.

Now according to the principle of the restricted range of molecular attraction a molecule of vapor must act on as many neighbours as a molecule of liquid does. Therefore by similarity the layer of variable density in the vapor must contain as many molecules and have the same mass as the layer of variable density in the liquid, and so

$$(8) \qquad \varrho_1 t_1 = \varrho_3 t_3 = \varrho_2 (t_1 + t_3)/2.$$

From (7) the energy per unit surface or the surface tension is

$$(9) \qquad \alpha = K\{t_1(\varrho_2^2 - \varrho_1^2) + t_3(\varrho_2^2 - \varrho_3^2)\}.$$

To bring this to the Laplacian form the necessary conditions are

$$t_1 = t_3 \quad \text{and} \quad 2\varrho_2 = \varrho_1 + \varrho_3.$$

On the other hand with our condition $\varrho_1 t_1 = \varrho_3 t_3$ and denoting each of these by σ where 2σ is the mass of variable density per unit surface we get

$$(10) \qquad \alpha = K\sigma(2\varrho_2 - \varrho_1 - \varrho_3).$$

Thus the parting of the ways between the theory of Laplace and the present one lies in the important condition that

there is not a definite range to molecular attraction, but that the range is of the order of the distance between a molecule and its immediate neighbour.

The H or

$$2\pi\int_0^\infty \zeta\,\psi(\zeta)\,d\zeta$$

of Laplace's theory does not appear; because we have located surface energy in the surface by the expression $K\varrho_2$. When we compare different liquids, this condition makes t_1 proportional to $(m/\varrho_1)^{1/3}$, where m is the mass of a molecule. Thus σ is proportional to $m^{1/3}\varrho_1{}^{2/3}$, and therefore we have the surface energy per molecule $\alpha(m/\varrho_1)^{2/3}$ proportional to $Km(2\varrho_2 - \varrho_1 - \varrho_3)$.

We have now to investigate more closely the meaning of ϱ_2. The two transition layers of liquid and vapor represent a region where the orbit of infinite range of the vapor molecule passes into the orbit of finite range of the liquid molecule. The transition region must have a good deal the character of the critical density, but the molecular kinetic energy has not the critical value. The orbit in the transition layer is not the same as the critical orbit, but may be conceived in the following way.

Suppose the liquid to be cooled without change of density from the critical point, and to be artificially kept homogeneous, then its state would correspond to that defined by the average density ϱ_2 which is the same as the critical density ϱ_c, with this distinction that the average orbit is one of large finite range instead of the orbit just of infinite range which characterises the critical state. But at the critical temperature the molecular potential energy is equal or in a fixed ratio to the molecular kinetic energy, and therefore ϱ_2 is proportional to θ_c. Again $Km(\varrho_1 + \varrho_3)/2$ is the mean potential energy of a molecule in the liquid and in the vapor. This ought to be the same as the potential energy of a molecule if the liquid and vapor were made into a homogeneous mixture at the saturation pressure. But by the principle of dynamical similarity this potential energy ought to stand to the potential energy at the critical density as the molecular kinetic energy

of liquid or vapor to the molecular kinetic energy at the critical temperature.

Thus then $Km(2\varrho_2 - \varrho_1 - \varrho_3)$ is proportional to $\theta_c - \theta$, and the constant of proportionality must be the same for all substances.

Thus we have the law of Eötvös

$$\alpha(m / \varrho)^{2/3} = a(\theta_c - \theta)$$

where the mean value found for a by Eötvös with surface tension in dynes per cm is 2,23. From the study of 36 normal compounds Ramsay and Shields[1]) obtain a mean value 2,121, the individual values ranging from 1,923 for ethyl thiocyanate to 2,433 for quinoline. Grunmach has found that for SO_2 and NH_3[2]) $a = 2{,}27$. From his measurements for Cl_2 it appears that $a = 1{,}91$. From his measurements of the surface tension of liquid air[3]), I have calculated that at -190^0 C. the surface tension of oxygen and nitrogen are 13,0 and 10,6 dynes per cm, and their densities are 1,167 and 0,850. These give for a the values 1,66 and 1,53. Here again the element gases show themselves dissimilar to the compound.

The reasoning by which I have passed from the form $Km(2\varrho_2 - \varrho_1 - \varrho_3)$ to $a(\theta_c - \theta)$ is not as clear and rigorous as is to be wished.

But it is strengthened by the fact that the law of Cailletet and Mathias[4]) makes the mean density $(\varrho_1 + \varrho_3)/2$ a linear function of the temperature, so that

$$\varrho_1 + \varrho_3 - 2\varrho_c = 2c(\theta_c - \theta).$$

S. Young has shown[5]) that a small term in $(\theta_c^2 - \theta^2)$ must be introduced to make this formula fit the experimental facts. According to the principle of corresponding states $c\,\theta_c / \varrho_c = 1$, S. Young has found values ranging from 0,932 for fluorbenzene to 1,061 for ethyl formate. For C_2H_4 the value rises to 1,30, and for N_2O to 1,49. For Cl_2 it falls to 0,7675.

1) W. Ramsay and J. Shields, Journ. Chem. Soc. 63.
2) L. Grunmach, Ann. der Phys. (4) 4. p. 367. 1901.
3) L. Grunmach, Ann. der Phys. (4) 6. p. 559. 1901.
4) L. Cailletet and E. Mathias, Compt. Rend. 102. p. 1202. 1886.
5) S. Young, Phil. Mag. (5) 50. p. 291. 1900.

These numbers show how the principle of dynamical similarity is affected by dynamical dissimilarity, which originated partly in the mechanical dissimilarity of different atoms. However it is clear that the laws of Eötvös and of Cailletet and Mathias are different expressions of the same principle, energy being expressed kinetically in the one case and potentially in the other. Incidentally we have found this to be the law regulating the separation of fluid into liquid and saturated vapor, that the mean potential energy of a molecule in the liquid and in the vapor bears the same ratio to the kinetic energy of a molecule as at the critical point potential energy bears to kinetic.

The ratio $h\chi$ of Boltzmann's theorem is the controlling factor in change of state from vapor to liquid.

Melbourne (Australia), August 1903.

(Eingegangen 18. September 1903.)

49. Zur Theorie der Lagrangeschen Bewegungsgleichungen.

Von **W. Fr. Meyer** in Königsberg i. P.

Ist ein materieller Punkt (x, y, z), auf den eine Kraft wirke, gezwungen, sich auf einer vorgegebenen Fläche zu bewegen, und besitzen überdies die drei Kraftkomponenten nach den Koordinatenrichtungen eine Kräftefunktion, so hat bekanntlich Lagrange die von ihm aufgestellten Bewegungsgleichungen dadurch in eine, für manche Untersuchungen geeignetere Form gebracht, daß er die Koordinaten eines variabeln Flächenpunktes durch zwei unabhängige Parameter ausdrückt.

Im Sinne der Flächentheorie bedeutet dies Verfahren von Lagrange nichts anderes als die systematische Einführung der ersten Gaussschen Flächenform (und von deren Ableitungen) in die Bewegungsgleichungen (§ 1).

Es liegt daher nahe, nach einem entsprechenden Zusammenhange der Bewegungsgleichungen mit der zweiten Gaussschen Flächenform zu fragen (§ 2). Hierbei soll jedoch über die auf den Punkt wirkende Kraft keinerlei Voraussetzung gemacht werden.

Als mechanisches Ergebnis erscheint eine einfache Relation zwischen der in Rede stehenden Kraft, der zugehörigen Huyghensschen Normalkraft, und der sogenannten Druckkraft.

Es sei zugleich betont, daß es keinerlei prinzipielle Schwierigkeit bietet, die Entwickelungen der §§ 1, 2 auf den n-fach ausgedehnten Raum zu übertragen.

§ 1.

Der deutlicheren Übersicht halber sei das Eingreifen der ersten Gaussschen Flächenform in das Lagrangesche Transformationsverfahren kurz dargelegt, wenn sich auch sachlich dabei nichts wesentlich Neues ergeben dürfte.

Um die erforderlichen analytischen Hifsformeln voranzustellen, so werde die Gleichung der gegebenen Fläche F in rechtwinkligen Cartesischen Koordinaten:

$$F(x, y, z) = 0 \tag{1}$$

ersetzt durch drei Gleichungen von der Form:

$$x = x(u, v), \quad y = y(u, v), \quad z = z(u, v), \tag{2}$$

wo u, v zwei unabhängige Parameter sind.

Partielle Differentiationen nach u, v mögen durch die Indices 1, 2 angegeben werden, wie z. B.

$$x_1 = \frac{\partial x}{\partial u}, \quad x_2 = \frac{\partial x}{\partial v}, \quad x_{11} = \frac{\partial^2 x}{\partial u^2}, \quad x_{12} = \frac{\partial^2 x}{\partial u\, \partial v} \text{ etc.};$$

ferner Ausdrücke, die sich symmetrisch auf alle drei Koordinaten x, y, z beziehen, durch ein Summenzeichen, also z. B.

$$\sum x_1^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \text{ etc.}$$

Dann sind die drei Gaussschen Fundamentalgrößen erster Art E, F, G definiert durch:

$$E = \sum x_1^2, \quad F = \sum x_1 x_2, \quad G = \sum x_2^2. \tag{3}$$

Es ergibt sich:

$$\begin{cases} \frac{1}{2} E_1 = \sum x_1 x_{11}, & F_1 = \sum x_2 x_{11} + \frac{1}{2} E_2, & \frac{1}{2} G_1 = \sum x_2 x_{12} \\ \frac{1}{2} E_2 = \sum x_1 x_{12}, & F_2 = \sum x_1 x_{22} + \frac{1}{2} G_1, & \frac{1}{2} G_2 = \sum x_2 x_{22} \end{cases}, \tag{4}$$

also umgekehrt[1])

$$\begin{cases} \sum x_1 x_{11} = \frac{1}{2} E_1, & \sum x_1 x_{12} = \frac{1}{2} E_2, & \sum x_1 x_{22} = F_2 - \frac{1}{2} G_1 \\ \sum x_2 x_{11} = F_1 - \frac{1}{2} E_2, & \sum x_2 x_{12} = \frac{1}{2} G_1, & \sum x_2 x_{22} = \frac{1}{2} G_2. \end{cases} \tag{5}$$

---

1) Die entsprechenden Formeln im n-fach ausgedehnten Raume, auf den dann der Inhalt des § 1 ausgedehnt werden kann, lauten, wenn

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = s'^2 = \Phi = \sum_{i=1}^{i=n-1} \sum_{k=1}^{k=n-1} u_i' u_k' E_{ik}$$

das Analogon zu (14) ist:

$$\sum x_i x_{ii} = \frac{1}{2} \frac{\partial E_{ii}}{\partial u_i}, \quad \sum x_i x_{ik} = \frac{1}{2} \frac{\partial E_{ii}}{\partial u_k}, \quad \sum x_i x_{kk} = \frac{\partial E_{ik}}{\partial u_k} - \frac{1}{2} \frac{\partial E_{kk}}{\partial u_i},$$

$$\sum x_i x_{kl} = -\frac{1}{2} \frac{\partial E_{kl}}{\partial u_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial E_{ik}}{\partial u_l} + \frac{1}{2} \frac{\partial E_{il}}{\partial u_k}.$$

Ein Punkt P beschreibe eine Kurve auf der Fläche, indem u, v als Funktionen eines Parameters t angesetzt werden:

$$(6) \qquad u = u(t), \quad v = v(t),$$

wodurch die Gleichungen (2) übergehen mögen in:

$$(7) \qquad x = x(t), \quad y = y(t), \quad z = z(t).$$

Werden Differentiationen nach t durch Accente bezeichnet, so gilt:

$$(8) \qquad x' = x_1 u' + x_2 v', \quad y' = y_1 u' + y_2 v', \quad z' = z_1 u' + z_2 v',$$

$$(9) \qquad E' = E_1 u' + E_2 v', \quad F' = F_1 u' + F_2 v', \quad G' = G_1 u' + G_2 v',$$

$$(10) \qquad \begin{cases} x'' = x_1 u'' + x_2 v'' + x_{11} u'^2 + 2 x_{12} u' v' + x_{22} v'^2, \\ y'' = y_1 u'' + y_2 v'' + y_{11} u'^2 + 2 y_{12} u' v' + y_{22} v'^2, \\ z'' = z_1 u'' + z_2 v'' + z_{11} u'^2 + 2 z_{12} u' v' + z_{22} v'^2. \end{cases}$$

Multipliziert man die Gleichungen (10) mit x_1, y_1, z_1 resp. x_2, y_2, z_2, und addiert, so kommt mit Rücksicht auf (3) und (5):

$$(11) \begin{cases} \sum x_1 x'' = (Eu'' + Fv'') + \{u'^2 \tfrac{1}{2} E_1 + u'v' E_2 + v'^2(F_2 - \tfrac{1}{2} G_1)\} \\ \sum x_2 x'' = (Fu'' + Gv'') + \{u'^2(F_1 - \tfrac{1}{2} E_2) + u'v' G_1 + v'^2 \tfrac{1}{2} G_2\}. \end{cases}$$

Die Aggregate $Eu'' + Fv''$, $Fu'' + Gv''$ treten auf, wenn man die Ausdrücke $Eu' + Fv'$, $Fu' + Gv'$ nach t differenziert:

$$(Eu' + Fv')' = (Eu'' + Fv'') + (u' E' + v' F'),$$

$$(Fu' + Gv')' = (Fu'' + Gv'') + (u' F' + v' G'),$$

oder auch, wenn man noch (9) berücksichtigt:

$$(12) \begin{cases} Eu'' + Fv'' = (Eu' + Fv')' - \{u'^2 E_1 + u'v'(E_2 + F_1) + v'^2 F_2\}, \\ Fu'' + Gv'' = (Fu' + Gv')' - \{u'^2 F_1 + u'v'(F_2 + G_1) + v'^2 G_2\}. \end{cases}$$

Setzt man diese Werte für $Eu'' + Fv''$, $Fu'' + Gv''$ in (11) ein, so kommt:

$$(13) \qquad \begin{cases} \sum x_1 x'' = (Eu' + Fv')' - \tfrac{1}{2}(u'^2 E_1 + 2 u'v' F_1 + v'^2 G_1), \\ \sum x_2 x'' = (Fu' + Gv')' - \tfrac{1}{2}(u'^2 E_2 + 2 u'v' F_2 + v'^2 G_2). \end{cases}$$

Damit ist der Zusammenhang der Summen $\sum x_1 x''$, $\sum x_2 x''$ mit der ersten Gaussschen Flächenform $\Phi(u', v')$ hergestellt. Bedeutet nämlich s den (von einem beliebigen Anfangspunkt aus gerechneten) Bogen der Flächenkurve (7), so ist infolge von (3) und (8):

(14) $s'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = E u'^2 + 2 F u' v' + G v'^2 = \Phi(u', v')$,

so daß die Gleichungen (13) die Gestalt annehmen:

$$(15)\qquad \begin{cases} \sum x_1 x'' = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial u'}\right)' - \frac{1}{2}\Phi_1, \\ \sum x_2 x'' = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v'}\right)' - \frac{1}{2}\Phi_2, \end{cases}$$

wo die partiellen Differentiationen von Φ nach u', v' so zu vollziehen sind, als ob letztere Größen von u, v ganz unabhängig wären.

Diese Relationen (15) bilden den Kern der Lagrangeschen Transformationsmethode. Denn die dynamischen Gleichungen des materiellen Punktes (x, y, z) mit der Masse m, wenn eine Kräftefunktion U existiert, und zugleich der Punkt an die Fläche F (1) gebunden ist, indem der Parameter t die Zeit bedeutet, lauten in der ursprünglichen Lagrangeschen, sogenannten „ersten Form“:

$$(16)\qquad m x'' = \frac{\partial U}{\partial x} + \lambda \frac{\partial F}{\partial x}, \quad m y'' = \frac{\partial U}{\partial y} + \lambda \frac{\partial F}{\partial y}, \quad m z'' = \frac{\partial U}{\partial z} + \lambda \frac{\partial F}{\partial z},$$

unter λ, der „Druckkraft“, eine unbekannte Funktion der x, y, z verstanden (die, nebst x, y, z, als Funktion von t, durch (16) im Verein mit (1), bestimmt ist).

Setzt man die Werte der x, y, z aus (7) in die Flächengleichung (1) ein, so wird letztere identisch in t erfüllt, also auch die nach t differenzierte Gleichung, somit gilt mit Rücksicht auf (8):

$$u'\left(\frac{\partial F}{\partial x} x_1 + \frac{\partial F}{\partial y} y_1 + \frac{\partial F}{\partial z} z_1\right) + v'\left(\frac{\partial F}{\partial x} x_2 + \frac{\partial F}{\partial y} y_2 + \frac{\partial F}{\partial z} z_2\right) = 0,$$

oder, da das Verhältnis $u' : v'$ ein ganz willkürliches ist, einzeln:

$$(17)\qquad \begin{cases} \frac{\partial F}{\partial x} x_1 + \frac{\partial F}{\partial y} y_1 + \frac{\partial F}{\partial z} z_1 = 0, \\ \frac{\partial F}{\partial x} x_2 + \frac{\partial F}{\partial y} y_2 + \frac{\partial F}{\partial z} z_2 = 0. \end{cases}$$

Multipliziert man daher die Gleichungen (16) mit x_1, y_1, z_1

resp. x_2, y_2, z_2, und addiert, so fallen die mit λ behafteten Glieder wegen (17) heraus, und man erhält:

$$(18) \qquad m\sum x_1 x'' = U_1, \quad m\sum x_2 x'' = U_2.$$

Trägt man hier die rechten Seiten von (15) ein, und führt, wie üblich, die Funktion T:

$$(19) \qquad T = \tfrac{1}{2} m V^2 = \tfrac{1}{2} m \sum {x_1}^2 = \tfrac{1}{2} m \Phi,$$

wo unter V die Geschwindigkeit des Punktes zu verstehen ist, als die lebendige Kraft des Punktes ein, so entstehen die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen in der sogenannten „zweiten" Form:

$$(20) \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial u'}\right) = \frac{\partial (T+U)}{\partial u}, \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial v'}\right) = \frac{\partial (T+U)}{\partial v}.$$

§ 2.

Nunmehr wurde die zweite Gausssche Flächenform $\Psi(u', v')$ herangezogen. Es sollen wiederum die erforderlichen Hilfsformeln aus der Flächentheorie vorausgeschickt werden.

Da die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial F}{\partial x}, \quad \frac{\partial F}{\partial y}, \quad \frac{\partial F}{\partial z}$$

der Flächenform F (1) den Kosinus der Winkel ν_x, ν_y, ν_z proportional sind (s. auch weiter unten), die die positive Normale ν der Fläche im Punkte (x, y, z) mit den positiven Koordinatenrichtungen bildet, so ergibt sich durch Auflösung der Gleichungen (17) nach den

$$\frac{\partial F}{\partial x}, \quad \frac{\partial F}{\partial y}, \quad \frac{\partial F}{\partial z}:$$

$$(21) \qquad \begin{cases} \sigma \cos \nu_x = y_1 z_2 - y_2 z_1, \quad \sigma \cos \nu_y = z_1 x_2 - z_2 x_1, \\ \qquad \sigma \cos \nu_z = x_1 y_2 - x_2 y_1, \end{cases}$$

wo sich der Faktor σ durch Quadrieren und Addieren bestimmt:

$$(22) \quad \sigma = \sqrt{(y_1 z_2 - y_2 z_1)^2 + (z_1 x_2 - z_2 x_1)^2 + (x_1 y_2 - x_2 y_1)^2},$$

oder mit Einführung der Fundamentalgrößen (3):

$$(22') \qquad \sigma = \sqrt{EG - F^2}.$$ [1]

---

1) Als positive Richtung der Flächennormale ν wird diejenige festgesetzt, die dem positiven Vorzeichen der Quadratwurzel entspricht.

Multipliziert man daher die Gleichungen (10) resp. mit $\cos \nu_x$, $\cos \nu_y$, $\cos \nu_z$, und addiert, so fallen auf Grund von (21) die mit u'' und v'' behafteten Glieder heraus, und es ergibt sich, unter Berücksichtigung von (22'):

$$(23) \quad \begin{cases} \sum x'' \cos \nu_x = u'^2 \dfrac{\sum x_{11} (y_1 z_2 - y_2 z_1)}{\sqrt{EG - F^2}} \\ \qquad + 2 u' v' \dfrac{\sum x_{12} (y_1 z_2 - y_2 z_1)}{\sqrt{EG - F^2}} + v'^2 \dfrac{\sum x_{22} (y_1 z_2 - y_2 z_1)}{\sqrt{EG - F^2}}. \end{cases}$$

Hier ist die rechte Seite nichts anderes als die „zweite Gausssche Flächenform $\Psi(u', v')$"; bezeichnet man, wie üblich, die Koeffizienten von u'^2, $2u'v'$, v'^2 — die Fundamentalgrößen zweiter Art — mit L, M, N:

$$(24) \quad \Psi(u', v') = L u'^2 + 2 M u' v' + N v'^2,$$

so nimmt (23) die Gestalt an:

$$(25) \quad \sum x'' \cos \nu_x = \Psi(u', v').$$

Andererseits ziehe man die bekannte Formel für den Krümmungsradius (Radius der ersten Krümmung) ϱ der Raumkurve (7) im Punkte (x, y, z) heran.

Bedeutet wiederum s den Kurvenbogen, so ist, unter ϱ_x, ϱ_y, ϱ_z die Winkel von ϱ (d. i. genauer der vom Kurvenpunkt nach dem Krümmungsmittelpunkt hin gerichteten („positiven") Kurvennormale) mit den (positiven) Koordinatenrichtungen verstanden:

$$(26) \quad \varrho \frac{d^2 x}{d s^2} = \cos \varrho_x, \quad \frac{d^2 y}{d s^2} = \cos \varrho_y, \quad \varrho \frac{d^2 z}{d s^2} = \cos \varrho_z.$$

Wählt man jetzt für den Augenblick in (25) im besondern als Parameter t den Bogen s, so entsteht:

$$(25') \quad \sum \frac{d^2 x}{d s^2} \cos \nu_x = \Psi\left(\frac{du}{ds}, \frac{dv}{ds}\right).$$

Setzt man hier die Werte von

$$\frac{d^2 x}{d s^2}, \quad \frac{d^2 y}{d s^2}, \quad \frac{d^2 z}{d s^2}$$

aus (26) ein, und beachtet, daß:

$$27) \quad \cos \varrho_x \cos \nu_x + \cos \varrho_y \cos \nu_y + \cos \varrho_z \cos \nu_z = \cos (\varrho, \nu),$$

wo (ϱ, ν) den Winkel zwischen positiver Kurvennormale und positiver Flächennormale bedeutet, so erhält man:

$$(28)\qquad \frac{\cos(\varrho, \nu)}{\varrho} = \Psi\left(\frac{du}{ds}, \frac{dv}{ds}\right).$$

Um (28) mit (25) zu kombinieren, führe man auf der rechten Seite von (28) rückwärts wieder den alten, beliebig gewählten Parameter t ein.

Da

$$\frac{du}{ds} = \frac{du}{dt} : \frac{ds}{dt} = \frac{u'}{s'}, \quad \frac{dv}{ds} = \frac{v'}{s'},$$

und die Form Ψ homogen und quadratisch in ihren beiden Argumenten ist, so wird:

$$(29)\qquad \Psi\left(\frac{du}{ds}, \frac{dv}{ds}\right) = \frac{\Psi(u', v')}{s'^2},$$

oder gemäß (14):

$$(30)\qquad \Psi\left(\frac{du}{ds}, \frac{dv}{ds}\right) = \frac{\Psi(u', v')}{\Phi(u', v')}.$$

Damit geht (28) über in:

$$(31)\qquad \frac{\cos(\varrho, \nu)}{\varrho} = \frac{\Psi(u', v')}{\Phi(u', v')},$$

d. i. die bekannte Fundamentalformel für den Krümmungsradius ϱ einer Flächenkurve (7).

Die Substitution von (31) in (25) liefert somit:

$$(32)\qquad \sum x'' \cos \nu_x = \cos(\varrho, \nu) \frac{\Phi(u', v')}{\varrho}.$$

Endlich werde davon Gebrauch gemacht, worauf schon zu Beginn dieses § hingewiesen wurde, daß sich die Richtung der Flächennormale ν im Punkte (x, y, z) auch durch die Formeln bestimmt:

$$(33)\qquad \tau \cos \nu_x = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad \tau \cos \nu_y = \frac{\partial F}{\partial y}, \quad \tau \cos \nu_z = \frac{\partial F}{\partial z},$$

wo sich der Faktor τ wieder durch Quadrieren und Addieren bestimmt:

$$(34)\qquad \tau = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2},$$

wo das Vorzeichen der Quadratwurzel so zu wählen ist, daß die oben festgesetzte positive Richtung der Flächennormale resultiert.

Es erweist sich indessen für das Folgende als zweckmäßig, diesen Faktor τ so zu normieren, daß er den Wert der Einheit annimmt; zu dem Behuf normieren wir die Flächengleichung (1):

$$F = (x, y, z) = 0$$

so, daß mit jenem Faktor dividiert wird[1]):

$$(1') \qquad G(x,y,z) = \frac{F(x,y,z)}{\sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2}} = 0 .$$

Dadurch vereinfachen sich die Gleichungen (33) zu:

$$(33') \qquad \cos \nu_x = \frac{\partial G}{\partial x}, \quad \cos \nu_y = \frac{\partial G}{\partial y}, \quad \cos \nu_z = \frac{\partial G}{\partial z} .$$

Es wirke nunmehr auf einen materiellen Punkt (x, y, z) mit der Masse m, der gezwungen sei, sich auf der Fläche (1') zu bewegen, eine beliebige Kraft P, deren Richtung mit den positiven Koordinatenachsen die Winkel π_x, π_y, π_z bilde, dann lauten die dynamischen Gleichungen Lagranges in der ersten Form:

$$(35) \begin{cases} m x'' = P \cos \pi_x + \lambda \frac{\partial G}{\partial x}, \quad m y'' = P \cos \pi_y + \lambda \frac{\partial G}{\partial y}, \\ m z'' = P \cos \pi_z + \lambda \frac{\partial G}{\partial z}, \end{cases}$$

wo sich die zweiten Ableitungen der x, y, z wieder auf die Zeit t beziehen.

Der gemäß der Normierung (1') der Flächengleichung völlig bestimmte Faktor λ werde die *„normierte Druckkraft"* genannt.

---

1) Das hierbei noch willkürliche Vorzeichen von F resp. G wird so gewählt, daß die Richtung der Flächennormale die positive wird.

Für den einfachsten Fall, daß die Fläche $F = 0$ eine Ebene ist, fällt die Normierung des Textes mit der bekannten, nach Hesse benannten, zusammen. Es sei noch erwähnt, daß sich die Form Ψ (24) mittels (1') in die Gestalt

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} x'^2 + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} y'^2 + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} z'^2$$
$$+ 2 \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} x' y' + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} x' z' + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} y' z'$$

bringen läßt.

Multipliziert man die Gleichungen (35) resp. mit $\cos \nu_x$, $\cos \nu_y$, $\cos \nu_z$, und addiert, so ergibt sich auf Grund der Relationen (25), (32) und (33'):

$$(36)\quad \begin{cases} m \sum x'' \cos \nu_x = m \Psi(u', v') = \dfrac{m\, \Phi(u', v')}{\varrho} \cos(\varrho, \nu) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = P \cos(\pi, \nu) + \lambda, \end{cases}$$

wo der Faktor $\cos(\pi, \nu)$, der Kosinus des Winkels zwischen der Richtung der Kraft P und der der positiven Flächennormale aus der zu (37) analogen Formel entsteht:

$$(37)\quad \cos \pi_x \cos \nu_x + \cos \pi_y \cos \nu_y + \cos \pi_z \cos \nu_z = \cos(\pi, \nu).$$

Gemäß (19) ist $\Phi(u', v')$ das Quadrat der Geschwindigkeit V des Punktes, so daß der für die Mechanik in Betracht kommende Teil von (36) die Gestalt annimmt:

$$\text{(I)}\qquad \lambda = \left(\frac{m V^2}{\varrho}\right) \cos(\varrho, \nu) - P \cos(\pi, \nu).$$

Hier besitzt der Faktor $m V^2 / \varrho$ von $\cos(\varrho, \nu)$ eine bekannte mechanische Bedeutung. Zerlegt man nämlich nach dem Huyghensschen Prinzip[1]) die auf einen Punkt (x, y, z) von der Masse m wirkende *Gesamtkraft*, die ihn zwingt, sich auf der Bahn (7) zu bewegen, in zwei Komponenten, die *Tangentialkraft* und die *Normalkraft*, von denen die erstere in die Richtung der Kurventangente, die letztere in die der Kurvennormale fällt, so wird die Normalkraft der Stärke nach durch $m V^2 / \varrho$ angegeben. Bezeichnet man dieselbe mit N, ihre in

1) Es sei kurz auf den Beweis dieser Zerlegung hingewiesen. Bei den obigen Bezeichnungen ist

$$x' = \frac{dx}{ds} s', \quad x'' = \frac{dx}{ds} s'' + \frac{d^2 x}{ds^2} s'^2;$$

da ferner $\dot{s} = V$, $s'' = p$ (Beschleunigung des Punktes).

$$\frac{dx}{ds} = \cos \tau_x,$$

unter τ_x den Winkel der Tangente mit der x-Achse verstanden, so kommt gemäß (26)

$$m x'' = m p \cos \tau_x + \frac{m V^2}{\varrho} \cos \varrho_x,$$

nebst den beiden entsprechenden Formeln. Die auf den Punkt wirkende Gesamtkraft ist damit zerlegt in die Tangentialkraft mp und die Normalkraft $m V^2 / \varrho$.

die Richtung der Flächennormale ν fallende Komponente mit N_ν, und entsprechend die in eben diese Richtung fallende Komponente der Kraft P mit P_ν, so lautet die Gleichung (I) einfacher:

(I′) $$\lambda = N_\nu - P_\nu.$$

Damit sind wir zu dem in der Einleitung angedeuteten Satz gelangt:

1. „*Bildet man einmal die Komponente N_ν der Normalkraft N nach der Richtung der (positiven) Flächennormale ν, andererseits die Komponente P_ν der auf den an die Fläche* (1′) *gebundenen Punkt wirkenden Kraft P nach derselben Richtung, so drückt sich die in dieser Richtung wirkende normierte Druckkraft λ ihrer Intensität nach gemäß* (I′) *aus durch die Differenz jener beiden Komponenten.*"

Es sei noch auf drei interessante Spezialfälle der Formel (I′) hingewiesen.

Wenn erstens (*A*) $\cos(\varrho, \nu)$ längs der ganzen Ausdehnung der Bahnkurve (7) den Wert der positiven resp. negativen Einheit besitzt, so ist die Kurve (7) eine *geodätische* Linie der Fläche (1′), da dann stets die Schmiegungsebene der Kurve die Flächennormale enthält.[1])

1) Analytisch sieht man dies so ein. Die bekannte Differentialgleichung der geodätischen Linien ist:

$$\begin{vmatrix} \frac{dx}{ds} & \frac{d^2x}{ds^2} & \cos\nu_x \\ \frac{dy}{ds} & \frac{d^2y}{ds^2} & \cos\nu_y \\ \frac{dz}{ds} & \frac{d^2z}{ds^2} & \cos\nu_z \end{vmatrix} = 0.$$

Quadriert man, so kommt nach dem Multiplikationssatz der Determinanten, da

$$\sum\left(\frac{dx}{ds}\right)^2 = 1, \quad \sum\frac{dx}{ds}\frac{d^2x}{ds^2} = 0,$$

$$\sum\frac{dx}{ds}\cos\nu_x = 0, \quad \sum\left(\frac{d^2x}{ds^2}\right)^2 = \frac{1}{\varrho^2} \text{ [gemäß (26)]},$$

$$\sum\frac{d^2x}{ds^2}\cos\nu_x = \Psi\left(\frac{du}{ds}, \frac{dv}{ds}\right) \text{ [gemäß (25′)]},$$

in der Tat:

$$\Psi^2\left(\frac{du}{ds}, \frac{dv}{ds}\right) - \frac{1}{\varrho^2} = 0,$$

oder aber, zufolge (28): $\cos(\varrho, \nu) = \pm 1$.

Dann gilt also:

(Ia) $$\lambda = \pm N - P_\nu,$$

und umgekehrt bedingt diese Relation, daß $\cos(\varrho, \nu) \pm 1$, daß also die Bahnkurve (7) des Punktes eine geodätische Linie der Fläche (1') ist:

Ia. „*Die mechanische Relation* (Ia) *ist die notwendige und hinreichende Bedingung für eine geodätische Bahnkurve auf der Fläche.*"

Gewöhnlich beschränkt man sich auf den Fall, wo eine Kraft P gar nicht auftritt; dann fällt die auf den Punkt wirkende Gesamtkraft mit λ zusammen, und die Formel (Ia) wird zu der trivialen $\lambda = \pm N$.

Zweitens (B) sei längs der ganzen Ausdehnung der Bahnkurve (7) $\cos(\varrho, \nu) = 0$; dann fällt die Schmiegungsebene der Kurve stets mit der Tangentialebene der Fläche (1') zusammen, die Kurve (7) wird zu einer *Haupttangentenkurve* der Fläche; gemäß (31) ist dann stets $\Psi(u', v') = 0$, und umgekehrt.

Es gilt also dann:

Ib) $$\lambda = -P\cos(\pi, \nu):$$

Ib. „*Die mechanische Relation* (Ib) *ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß die Bahnkurve des Punktes eine Haupttangentenkurve der Fläche ist.*"

Drittens (C) werde der Fall untersucht, wo die Druckkraft λ verschwindet, so daß sich (I') spezialisiert zu:

(Ic) $$N_\nu = P_\nu \quad \text{i. e.} \quad N\cos(\varrho, \nu) = P\cos(\pi, \nu).$$

Jetzt ist P die auf den Punkt wirkende Gesamtkraft, und somit deren Zentripetalkraft N:

(38) $$N = P\cos(\pi, \varrho),$$

wodurch (Ic) die Gestalt annimmt:

(Ic') $$\cos(\pi, \varrho)\cos(\varrho, \nu) = \cos(\pi, \nu).$$

Das ist aber die bekannte trigonometrische Relation zwischen den drei Kantenwinkeln (π, ϱ), (ϱ, ν), (π, ν) eines Dreikants (π, ϱ, ν), die aussagt, daß das Dreikant ein *rechtwinkliges* ist, d. h. daß die Ebenen (π, ϱ) und (ϱ, ν) aufeinander senkrecht stehen.

Umgekehrt sei jetzt die Relation (Ic') erfüllt. Man nehme zunächst an, daß λ von Null verschieden sei. Dann setzen sich

die beiden auf den Punkt P wirkenden Kräfte P und λ zu einer Gesamtkraft R zusammen, deren Richtung durch die Winkel R_x, R_y, R_z gegen die Achsen angegeben sei.

Dann gilt bekanntlich:

$$R \cos R_x = P \cos \pi_x + \lambda \cos \nu_x, \tag{39}$$

nebst den beiden entsprechenden Formeln. Durch Multiplikation mit $\cos \varrho_x$, $\cos \varrho_y$, $\cos \varrho_z$ und Addition kommt:

$$R \cos (R, \varrho) = P \cos (\pi, \varrho) + \lambda \cos (\nu, \varrho), \tag{40}$$

wenn (R, ϱ) der Winkel der Richtungen R, ϱ ist. Die linke Seite von (40) ist aber nach obigem die Normalkraft N, so daß sich aus (40) ergibt:

$$N - P \cos (\pi, \varrho) = \lambda \cos (\varrho, \nu). \tag{41}$$

Setzt man dies in die aus (I′) und der Annahme (Ic′) folgende Relation:

$$\lambda = \cos (\varrho, \nu) \{N - P \cos (\pi, \varrho)\} \tag{42}$$

ein, so gelangt man zu:

$$\lambda = \lambda \cos^2 (\varrho, \nu). \tag{43}$$

Diese Beziehung ist nur erfüllbar, wenn entweder $\lambda = 0$, oder aber $\cos (\varrho, \nu) = \pm 1$ wird. Der letztere Fall fällt mit (Ia) zusammen, und umgekehrt ist bei (Ia) auch die Relation (Ic′) von selbst erfüllt.[1])

Somit gilt der Satz[2]):

Ic. „*Für das Verschwinden der Druckkraft* λ *ist die Relation* (Ic′) *notwendig, und, wenn man den Fall* (Ia) *ausschließt, auch hinreichend.*"

Hierauf gestützt kann man die mechanisch-geometrische Bedeutung von (Ic′) noch einen Schritt weiter verfolgen.

Für $\lambda = 0$ fällt die Kraft P mit der Gesamtkraft R zusammen, fällt also nach dem Huyghensschen Prinzip in die

---

1) Auch die geometrische Bedeutung von (Ic′) bleibt dann, wenn auch nur in uneigentlichem Sinne, erhalten. Denn da die Ebene (ϱ, ν) jetzt unbestimmt wird, so kann die Ebene (π, ϱ) als auf ihr senkrecht stehend angesehen werden.

2) Aus dem Satze Ic geht hervor, daß die übliche Ausdrucksweise, die Druckkraft λ „zwinge" den Punkt, auf der Fläche zu bleiben, nicht ganz korrekt ist.

Schmiegungsebene der Bahnkurve, d. h. die Ebene (π, ϱ) stimmt mit letzterer Ebene überein. Daß diese Ebene mit der Ebene (ϱ, ν) einen rechten Winkel bildet, ist flächentheoretisch selbstverständlich, denn das Lot der Schmiegungsebene ist die Binormale der Kurve, das Lot der Ebene (ϱ, ν) die Tangente der Kurve. Tangente und Binormale stehen aber senkrecht aufeinander.

Damit ist die erste Hälfte des Satzes Ic auch anschaulich bewiesen. Aber auch die zweite Hälfte dieses Satzes, sowie auch die Sätze I, I′ lassen sich aus elementaren mechanisch-geometrischen Prinzipien herleiten, wie ich das an anderer Stelle näher ausgeführt habe.[1]

Altenau (Harz), September 1903.

---

1) Jahresbericht der deutschen Math. Vereinigung. 12. Oktoberheft 1903.

(Eingelangt 13. September 1903.)

50. Elektrischer Massentransport in Gasen, Druckerhöhung an der Kathode.

Von J. Stark in Göttingen.

I. Zur Theorie des elektrischen Transportes von Masse in elementaren Gasen.

§ 1. *Masse der Ionen in Gasen und ihr Verhalten an den Elektroden.* — In der Größe der elektrischen Ladung sind die einwertigen Ionen in einem elementaren Gase einander äquivalent; hinsichtlich ihrer Masse können sie voneinander verschieden sein. Hinsichtlich der Masse sind in einem elementaren Gase drei Arten von Ionen möglich. Bei der Ionisierung eines neutralen Gasatoms wird ein negatives Elektron von dem positiv zurückbleibenden übrigen Teil des Atoms getrennt. Bleibt das negative Elektron für sich allein, lagert es sich nicht an neutrale Gasmoleküle an, so hat man ein negatives *Elektronion.* Lagern sich an das positive Restatom nicht neutrale Moleküle an, so ist es ein positives *Atomion.* Wenn sich an das negative Elektronion oder das positive Atomion noch neutrale Gasmoleküle anlagern, so verwandeln sie sich damit in *Molionen.*

Die Masse des negativen Elektronions beträgt 0,51 Tausendstel derjenigen des Wasserstoffatoms. Die Kathodenstrahlen sind negative Elektronionen von großer Geschwindigkeit. Im Glimmstrom sind besonders bei niedrigem Gasdruck die meisten negativen Ionen Elektronionen, nicht bloß in der negativen Glimmschicht, sondern auch in der positiven Lichtsäule. Die Masse des positiven Atomions ist praktisch gleich derjenigen des neutralen Atoms. Ein Teil der Kanalstrahlen besteht nach den Untersuchungen W. Wiens[1]) aus positiven Atomionen. Die Masse der positiven und negativen Molionen ist ein Vielfaches der Masse des neutralen Atoms des fraglichen Gases.

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 9. p. 660. 1902.

Nach E. Riecke[1]) ist bei sekundärer Ionisierung in atmosphärischer Luft die Masse des negativen Ions zweimal, diejenige des positiven dreimal so groß wie diejenige des neutralen Luftmoleküls. In einem ionisierten Gase ist die Zahl der negativen Molionen nicht größer, als diejenige der positiven; *darum ist in einem ionisierten Gase an die positiven Ionen immer mehr Masse gebunden, als an die negativen Ionen.*

Im elektrischen Strome wird die positive Elektrizität nach der Kathode zu, die negative nach der Anode zu verschoben; gleichzeitig mit ihr wird die an sie gebundene Masse verschoben. Können die Ionen nicht aus dem Gas in die Elektroden übertreten und in diesen weiterwandern, so können sie an den Elektroden nicht als geladene Teilchen sich ansammeln, sondern müssen sich in neutrale Teilchen verwandeln. Die negativen Elektronionen treten in die Anode ein und wandern in ihr weiter; die negativen Molionen geben an die Anode ihr negatives Elektron ab, während die an dieses gebundene neutrale Masse in der Grenzfläche von Elektrode und Gas zurückbleibt. Das positive Atom- und Molion tritt in die Grenzfläche von Gas und Kathode, entnimmt dieser ein negatives Elektron und verwandelt sich so in neutrale Masse.

Die Massenteilchen, welche vom elektrischen Strome an der Kathode oder Anode in einem elementaren Gase als Ionen abgeschieden werden, werden hier nicht festgehalten, sondern diffundieren als neutrale Gasmoleküle wieder in den Gasraum zurück; da demnach in einem elementaren Gas eine Anreicherung der elektrisch abgeschiedenen Ionen in einer festen Schicht ausgeschlossen ist, so kann die elektrische Abscheidung von Masse in diesem Falle nicht so leicht nachgewiesen werden wie in einem Elektrolyten.

§ 2. *Druckerhöhung an der Kathode durch elektrischen Massentransport.* — Wir betrachten denjenigen Querschnitt des durchströmten Gases, welcher gerade in der Mitte zwischen den Elektroden liegt. Er teilt den durchströmten Gasraum in zwei Hälften, eine kathodische und eine anodische. Aus der kathodischen Hälfte führt der elektrische Strom beständig negative Ionen weg in die anodische Hälfte, gleichzeitig führt

1) E. Riecke, Ann. d. Phys. **12.** p. 74. 1903.

er aus dieser in jene positive Ionen. Ist I_p die Stromstärke der positiven, I_n diejenige der negativen Ionen in dem betrachteten Querschnitt, so gewinnt die kathodische Hälfte in der Zeiteinheit I_p/ε positive und verliert I_n/ε negative Ionen. Umgekehrt verliert die anodische Hälfte I_p/ε positive und gewinnt I_n/ε negative Ionen. Ein positives Ion liefere bei der Neutralisation an der Kathode π gewöhnliche Gasmoleküle, ein negatives an der Anode ν gewöhnliche Moleküle. Ist v_p bez. v_n die spezifische Geschwindigkeit, n die spezifische Ionenzahl, H die Kraft in dem betrachteten Querschnitt, so gilt $I_p = n . \varepsilon . v_p . H$ bez. $I_n = n . \varepsilon . v_n . H$. Der Gesamtgewinn der kathodischen Seite an gewöhnlichen Gasmolekülen beträgt demnach für die Zeiteinheit $(\pi . v_p - \nu . v_n) n . H$, derjenige der anodischen Hälfte $(\nu . v_n - \pi . v_p) n . H$.

Bei Ermittelung des Vorzeichens von $(\pi . v_p - \nu . v_n)$ sind zwei extreme Fälle zu unterscheiden. Erstens mögen sämtliche positiven und negativen Ionen Molionen sein. Im Falle der Luft ist $\pi = 3$, $\nu = 2$, $v_n = 1{,}37 . v_p$; die Differenz $(\pi . v_p - \nu . v_n) n . H = 0{,}26 . n . v_p . H$ hat darum positives Vorzeichen. Ähnliches gilt für die übrigen elementaren Gase. *Sind also in einem elementaren Gase sämtliche Ionen Molionen, so wird durch die elektrische Strömung auf der kathodischen Seite des Gases die Zahl der Moleküle und damit der Gasdruck vergrößert.*

Der zweite extreme Fall besteht darin, daß sämtliche negativen Ionen Elektron-, sämtliche positive Atomionen sind. In diesem Falle ist für die zweiatomigen Gase $\pi = 0{,}5$, $\nu = 0$, v_n ist ungefähr das zehnfache von v_p. Die Differenz $(\pi . v_p - \nu . v_n) n . H = 0{,}5 . n . v_p . H$ ist immer positiv. *Auch in diesem Falle vermehrt die elektrische Strömung die Molekülzahl und den Gasdruck auf der kathodischen Seite und vermindert beide Größen auf der anodischen Seite des durchströmten Gases.* Da die zwei besprochenen extremen Fälle alle übrigen Arten von Ionisation in einem elementaren Gase zwischen sich schließen, so gilt der vorstehende Satz allgemein für die elektrische Strömung in einem elementaren Gase.

Der Überdruck, welchen die elektrische Strömung in einem elementaren Gase auf der kathodischen Seite herstellt, kann keinen großen Wert annehmen; denn unter seiner Wirkung

strömen neutrale Gasmoleküle von der kathodischen Seite beständig wieder zurück nach der anodischen Seite. Je mehr dieses Rückströmen, beispielsweise durch einen kleinen Querschnitt, erschwert wird, desto größer kann jener Überdruck werden.

Um über die Größe des nach dem Vorhergehenden zu erwartenden Überdruckes eine Vorstellung zu gewinnen, sei folgende Näherungsrechnung ausgeführt. Das Volumen der kathodischen Seite sei $5 . 10^2$ cm^3, das Rückströmen nach der anodischen Seite erfolge sehr langsam; die positive Stromstärke in dem mittleren Querschnitt betrage $1 . 10^{-1}$ Milliampère. Berechnet sei die Druckzunahme in Prozent, wenn während 10 Sek. kein Rückströmen erfolgt, sondern nur die elektrische Strömung wirksam ist.

Ist ν die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit bei 0° und 760 mm Druck, so ist beim Druck p die spezifische Molekülzahl $n_m = 1{,}3 . 10^{-3} . \nu . p$. 0,1 Milliampère transportiert in 10 Sek. dem Volumen nach $2{,}32 . 10^{-4}$ cm^3 einwertige Ionen bei 0° und 760 mm durch den Querschnitt; die entsprechende Anzahl von Ionen ist $2{,}32 . 10^{-4} . \nu$. Da sich diese auf $5 . 10^2$ cm^3 verteilen, so ist die Zunahme der Molekülzahl (Molekül zweiatomig) in 1 cm^3 auf der kathodischen Seite während der betrachteten 10 Sek. gleich

$$\frac{0{,}5 . 2{,}32 . 10^{-4} . \nu}{500} = 2{,}32 . 10^{-7} . \nu .$$

Die prozentuale Zunahme der spezifischen Molekülzahl oder des Druckes beträgt darum $1{,}7 . 10^{-2} . p^{-1}$. Bei 0,01 mm Druck beträgt also die Zunahme des Druckes gerade 1,7 Proz.

Um demnach die Druckerhöhung an der Kathode infolge des elektrischen Massentransportes nachweisen zu können, hat man einerseits die Stromstärke möglichst groß, andererseits den Gasdruck möglichst klein zu wählen. Es kann aus diesem Grunde für den vorliegenden Zweck lediglich der Glimmstrom in Betracht kommen, da diesem allein bei niedrigem Druck eine Stromstärke von der Ordnung 1 Milliampère gegeben werden kann.

II. Druckerhöhung an der Kathode des Glimmstromes.

§ 3. *Grundgedanke, Versuchsröhre und Schaltung.* — Wenn die elektrische Strömung auf der kathodischen Seite eine Druck-

erhöhung bewirkt, so muß diese um so größer ausfallen, je mehr ein Rückströmen nach der anodischen Seite erschwert wird. Aus diesem Grunde wurde zwischen die anodische und kathodische Hälfte eine längere Kapillare eingeschaltet. Läßt man die kathodische Hälfte durch eine weite Öffnung mit einem Gefäß kommunizieren, so muß auch in dieses die Druckerhöhung sich fortpflanzen. In diesem Gefäß kann dann die Druckerhöhung mit einer entsprechend empfindlichen Methode nachgewiesen werden.

Figur 1 ($^1/_{10}$ natürl. Größe) stellt die verwendete Röhre dar. K ist die 1,5 mm weite Verbindungskapillare zwischen

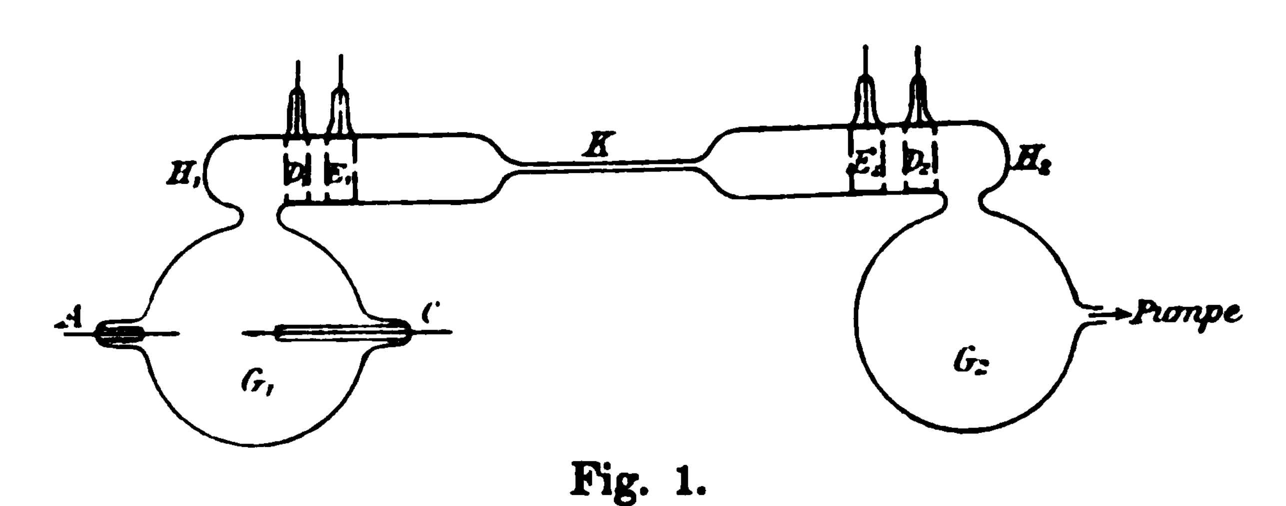


Fig. 1.

den zwei Hälften H_1 und H_2 des durchströmten Gases, G_1 das Gefäß, in dem die Druckveränderung der Hälfte H_1 untersucht werden sollte; G_2 ist ein kugelförmiges Gefäß, das ebenso groß ist wie G_1 und zum Zweck symmetrischer Versuchsbedingungen an H_2 angeschlossen ist. E_1 und E_2 sind zwei kongruente Elektroden, es sind hohle Messingzylinder (Fig. 2). Die vordere Seite ist zentral mit einer kreisförmigen 5 mm weiten Öffnung versehen; um die Zerstäubung zu verhüten, ist auf sie eine Aluminiumscheibe aufgesetzt. Die hintere Seite trägt in der Nähe des Randes sechs 5 mm weite symmetrisch angeordnete kreisförmige Löcher (in der Figur sind nur zwei zu sehen); auf sie ist eine Hartgummischeibe aufgekittet, die so durchlocht ist, daß sie den Rand der Löcher in dem Messingdeckel gerade um 1 mm überragt. D_1 und D_2 sind zwei gleichartige Diaphragmen, es sind hohle Messingzylinder, deren Deckel ebenso wie die Rückseite der Elektroden mit sechs Löchern und einer über diese 1 mm weit greifenden Hartgummischeibe versehen sind. Diese Diaphragmen sollen zwar nicht die Strömung des Gases

Fig. 2.

in der einen oder anderen Richtung aufhalten, dagegen sollen sie ein Überspringen der elektrischen Strömung aus H_1 und H_2 nach G_1 und G_2 verhindern. Das Gefäß G_1 besitzt zwei stiftförmige Aluminiumelektroden; die eine A dient als Anode, sie ragt nur wenig aus einem Ansatzrohr in das Gefäß hinein; die andere C dient als Kathode, sie steckt bis auf 2 cm in einem Glasröhrchen und dringt bis zur Mitte von G_1 vor.

Die Elektroden E_1 und E_2 wurden mit den Polen eines großen Ruhmkorffschen Induktoriums (Spule 21,6 cm dick, 50,5 cm lang) verbunden. Dieses stellte zwischen E_1 und E_2 in H_1 und H_2 den Glimmstrom her, der an seiner Kathode eine Druckerhöhung, an seiner Anode eine Druckerniedrigung bewirken sollte.

Zum Nachweis einer Veränderung des Druckes in G_1 und damit in H_1 wurde von folgender Erscheinung Gebrauch gemacht. Der Kathodenfall[1]) K des Glimmstromes folgt innerhalb weiter Grenzen der Formel

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{\frac{1}{2}}} (i - \varkappa \cdot p \cdot f)^{\frac{1}{2}},$$

wo K_n der normale Kathodenfall, p der Gasdruck, i die Stromstärke, f die von Glimmlicht bedeckte Kathodenoberfläche, k und $\varkappa$ eine Konstante ist. Fehlt die positive Lichtsäule des Glimmstromes, so darf man den Kathodenfall gleich der Elektrodenspannung setzen. Unter Anwendung des Ohmschen Gesetzes auf den außerhalb des Gases liegenden Widerstand r darf man setzen $d V = d K = - r . d i$. Eine Abnahme des Gasdruckes hat eine Zunahme von K und damit eine Abnahme von i zur Folge. Der Kathodenfall K ändert sich dann am empfindlichsten mit dem Gasdruck p, wenn der äußere Widerstand groß ist; die Stromstärke dagegen ist dann ein empfindliches Reagens auf eine Druckänderung, wenn r klein ist. Da das Mikroampèremeter, das mir zur Messung der Stromstärke zur Verfügung stand, sehr empfindlich war und sich ohne Kriechen und Schwingen momentan einstellte, so benutzte ich die Stärke eines Glimmstromes in G_1 zur Kontrolle einer Änderung des Gasdruckes in G_1 und H_1. Zu diesem Zweck wurde die Elektrode A unter Zwischenschaltung eines kleinen Wider-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 1. 1903.

standes r an den positiven Pol einer Hochspannungsbatterie von ungefähr 2000 Volt elektromotorischer Kraft gelegt, die Elektrode C war durch das Mikroampèremeter mit dem negativen Pol verbunden; dieser war geerdet.

Der aus dem Induktorium fließende Glimmstrom in $H_1 H_2$ sollte also in H_1 und damit in G_1 eine Druckänderung hervorbringen; der Glimmstrom in G_1 sollte zum Nachweis dieser Druckänderung dienen.

§ 4. *Vorsichtsmaßregeln, Beobachtungsresultate.* — Es wurde festgestellt, daß die Diaphragmen D_1 und D_2 ihren Zweck erfüllen, daß die Glimmentladung in $H_1 H_2$ nicht nach G_1 und G_2 hinübergreift. Das Induktorium wurde so weit von der Versuchsröhre und dem Mikroampèremeter entfernt, daß sein Magnetfeld weder den Glimmstrom in G_1 noch den Ausschlag des Ampèremeters beeinflußte.

Obwohl ich in Luft im wesentlichen dieselben Resultate wie in Stickstoff erhielt, so schien mir doch das Gasgemisch keine sichere Grundlage für reine Resultate zu sein; ich führte daher die Untersuchung an Stickstoff aus. Die Röhre wurde erst leer gepumpt, dann wurde sie zweimal mit Stickstoff ausgespült, nachdem beim jedesmaligen Leerpumpen die Elektroden E_1, E_2 und C längere Zeit unter Strom gehalten waren. Darauf wurde Stickstoff neu eingefüllt und mit den Beobachtungen begonnen.

Diese wurden für einen jeden Gasdruck in folgender Weise ausgeführt. Zunächst wurde der Glimmstrom in G_1 geschlossen und solange gewartet, bis seine Stärke konstant wurde, bis also der Ausschlag des Mikroampèremeters sich nicht mehr änderte. Dann wurde das Induktorium in Tätigkeit gesetzt, also ein Glimmstrom in einer bestimmten Richtung durch $H_1 H_2$ gesandt und gleichzeitig wurde der Ausschlag des Mikroampèremeters beobachtet. Dann wurde der Glimmstrom in $H_1 H_2$ unterbrochen und der Ausschlag weiter beobachtet. Nach einer halben oder ganzen Minute wurde der Glimmstrom in $H_1 H_2$ von neuem in der gleichen Richtung wie zuvor geschlossen und dasselbe wie zuvor gemacht. So erhielt ich eine Beobachtung für den Fall, daß die Kathode des Glimmstromes in $H_1 H_2$ beim Schließen kalt war, und für den Fall, daß sie beim Schließen bereits von der vorausgehenden

Schließungsdauer her erwärmt war. Dies alles geschah erst für die eine Richtung des Glimmstromes in $H_1 H_2$, darauf für die entgegengesetzte, darauf wieder für die erste Richtung.

Nach dem vorstehenden Verfahren wurden folgende Beobachtungsresultate erhalten. Solange der Gasdruck über 0,9 mm lag, änderte sich beim Schließen des Glimmstromes in $H_1 H_2$ der Ausschlag des Stromes in G_1 nicht; zwischen 0,9 und 0,09 mm brachte der Glimmstrom $H_1 H_2$ eine dauernde Zunahme des Ausschlages hervor; diese Zunahme war unabhängig von der Stromrichtung in $H_1 H_2$ und um so größer, je kleiner der Gasdruck war. Der dauernden Zunahme der Stromstärke in G_1 entspricht eine dauernde Zunahme des Gasdruckes in G_1 und $H_1 H_2$. Diese rührt offenbar her von einer Gasentwicklung aus der erhitzten Kathode des Glimmstromes in $H_1 H_2$.

Von 0,09 mm Druck abwärts zeigte der Ausschlag des Glimmstromes in G_1 ein anderes Verhalten, das um so ausgeprägter hervortrat, je weiter der Druck erniedrigt wurde. Von da ab war nämlich die Änderung des Ausschlages verschieden je nach der Stromrichtung in $H_1 H_2$. War H_1, also die G_1 zunächst liegende Hälfte kathodisch, liefen also die positiven Ionen nach E_1, so nahm der Ausschlag sofort nach Schließen des Glimmstromes in $H_1 H_2$ zu, und zwar erst schneller, dann langsamer; beim Unterbrechen ging der Ausschlag erst schneller, dann langsamer wieder zurück, blieb aber immer größer, als er zuvor war.

War dagegen H_1 anodische Hälfte, liefen also die positiven Ionen von G_1 und H_1 fort, so erfolgte beim Schließen des Glimmstromes in $H_1 H_2$ zunächst eine kleine Abnahme des Ausschlages oder er blieb wenigstens unverändert, darauf nahm er langsam zu und beim Unterbrechen nahm er weiter, aber noch schneller zu. Die anfängliche Abnahme war um so größer, je stärker der Glimmstrom in $H_1 H_2$ war; seine Stärke lag bei diesen Versuchen zwischen 10 und 0,5 Milliampère.

In der nachstehenden Tabelle ist ein Beispiel zweier Beobachtungsreihen mitgeteilt. Die Stärke des Glimmstromes in G_1 ist in einer willkürlichen Einheit angegeben, die Stärke des Glimmstromes in $H_1 H_2$ schwankte zwischen 1 und 2 Milliampère, der Gasdruck war ungefähr 0,03 mm.

E_1 Kathode.

Zeit in Sek.	Ausschlag	Bemerkungen
0	710	Offen
15	710	
30	740	Geschlossen
45	760	
60	770	
75	780	
90	773	Offen
105	770	
120	767	

E_1 Anode.

Zeit in Sek.	Ausschlag	Bemerkungen
0	810	Offen
15	810	
30	805	Geschlossen
45	803	
60	805	
75	808	
90	811	
105	825	Offen
120	830	
135	835	

In Figur 3 und 4 sind die vorstehenden Zahlen graphisch aufgetragen. Die unsymmetrische Wirkung, welche der Glimmstrom in $H_1 H_2$ für seine zwei Richtungen auf den Gasdruck in H_1 und G_1 ausübt, erklärt sich auf folgende Weise.

Der Glimmstrom in $H_1 H_2$ bringt zwei Wirkungen hervor, welche den Gasdruck in H_1 verändern. Die erste ist unabhängig von seiner Richtung, die zweite kehrt ihr Vorzeichen mit seiner Richtung um. Die erste besteht darin, daß aus der erwärmten Kathode Gas entbunden wird, woraus eine dauernde Erhöhung des Gasdruckes folgt. Die zweite besteht lediglich in einer Verschiebung des vorhandenen Gases; es wird der Druck in der kathodischen Hälfte erhöht, in der anodischen Hälfte erniedrigt; nach dem Öffnen verteilt sich das Gas wieder in gleichmäßigem Druck. p sei der Druck in H_1, p_0 der anfängliche Druck, t die Zeit, f und φ seien unbekannte Funktionen positiven Wertes, i sei positiv, wenn seine positiven Ionen von E_2 nach E_1 strömen. Man kann dann für die Schließungsdauer setzen $p = p_0 + i^2 . t . f + i . t . \varphi$. Der Differentialquotient,

$$\frac{dp}{dt} = i^2 . f + i . \varphi,$$

kann Null werden, wenn i negativ ist; hieraus erklärt sich das Minimum in der Kurve der Figur 4.

Wie nach dem Vorstehenden zu erwarten ist und wie sich aus ihm erklärt, war die Abnahme des Ausschlages, im

Falle H_1 anodische Hälfte war, größer, wenn die Kathode kalt, als wenn sie infolge längeren Stromschlusses bereits vorgewärmt war. Im zweiten Falle ging nämlich die Gasentbindung aus der Kathode früher vor sich.

§ 5. *Deutung des Beobarhtungsresultates.* — Durch den eben beschriebenen Versuch ist die Erscheinung aufgefunden,

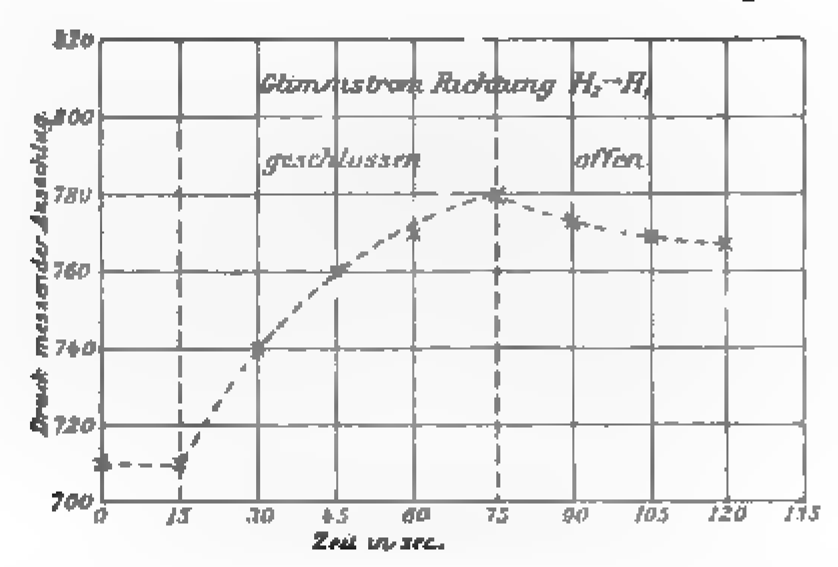


Fig. 3.

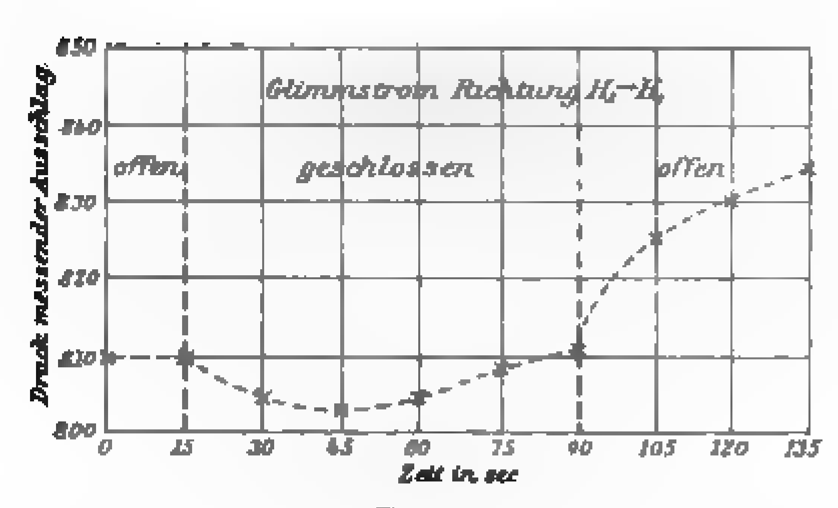


Fig. 4.

daß *der Glimmstrom in einem elementaren Gase bei niedrigem Druck merkbar vor der Kathode den Gasdruck erhöht, vor der Anode erniedrigt, indem er von hier nach dort Gasmoleküle treibt.* Ich sehe zwei Ursachen, welche diese Wirkung erklären können. Die erste ist die oben theoretisch behandelte Überführung von Masse durch den elektrischen Strom. Die zweite besteht in folgendem.

Wie A. Wehnelt[1]) festgestellt hat, befindet sich vor der Kathode des Glimmstromes im Dunkelraume eine positive

Ladung. Deren Ionen werden von der elektrischen Kraft nach der Kathode getrieben; ist Reibung zwischen ihnen und den neutralen Gasmolekülen vorhanden, so treiben sie diese mit sich fort, es entsteht ein gegen die Kathode gerichteter elektrischer Wind; durch diesen wird vor der Kathode der Gasdruck erhöht, vor der Anode erniedrigt.

Es erhebt sich die Frage, welcher von diesen beiden Ursachen die oben beschriebene Erscheinung in erster Linie zuzuschreiben ist. Nach meiner Ansicht ist dies die erste, die elektrische Überführung. Die Wirkung tritt nämlich erst bei demjenigen Druck auf, bei dem sie nach der Theorie für die erste Ursache bemerkbar zu werden vermag; die zweite Ursache: der elektrische Wind müßte auch bei höherem Druck die Wirkung hervorbringen, wenn er sie überhaupt hervorzubringen vermag. Mit sinkendem Gasdruck muß er nämlich immer schwächer werden, da die Reibung zwischen den positiven Ionen und den neutralen Gasmolekülen immer kleiner wird. Bei dem niedrigen Druck von ungefähr 0,03 mm bewegen sich die positiven Ionen wahrscheinlich durch den Dunkelraum an die Kathode, ohne erheblich viel neutrale Moleküle zu treffen, ohne also einen elektrischen Wind hervorzubringen.

Göttingen, Sommer 1903.

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 10. p. 542. 1903.

(Eingegangen 13. September 1903.)

51. Über die Natur der flüssigen Luft.

Von D. A. Goldhammer in Kasan.

Obgleich die flüssige Luft schon seit mehreren Jahren der Untersuchung zugänglich gemacht worden ist und auch vielfach von verschiedenen Seiten studiert wurde, scheinen doch die Hrn. Fischer und Alt [1]) die ersten gewesen zu sein, die die Meinung ausgesprochen hatten, *die flüssige Luft sei eine Lösung von Sauerstoff in Stickstoff.*

Diese Ansicht über die Natur der flüssigen Luft haben die Verfasser dadurch zu begründen gesucht, daß sie die von Baly [2]) beobachteten Änderungen der Siedetemperatur normal siedender Gemische von Sauerstoff und Stickstoff mit den nach der allgemeinen van't Hoffschen Formel berechneten zusammenstellten.

Die Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung ergab sich dabei „überraschend gut". [3]) Dem gegenüber ist aber zu bemerken, daß erstens die Formel von van't Hoff auf die Lösungen flüchtiger Stoffe nicht anzuwenden ist und daß zweitens diese Übereinstimmung nur mit Hilfe einer ganz schwach begründeten Annahme gewonnen wurde, es wäre dem von Baly als rein bezeichneten Stickstoff 2,4 Proz. Sauerstoff beigemischt.

Freilich haben die Verfasser auch die Vermutung ausgesprochen, es könne die Differenz zwischen der von Baly ermittelten Siedetemperatur des Stickstoffs (77,5—77,54 abs.) und der von Fischer und Alt gefundenen (77,33, wenn man als absoluten Nullpunkt einfach -273 setzt) auch einen anderen Grund haben [4]): in einem solchen Falle bleibt aber die ganze Frage über die Luft als Lösung ohne Antwort.

---

1) K. T. Fischer und H. Alt, Ann. d. Phys. **9.** p. 1182. 1902.
2) E. C. C. Baly, Phil. Mag. **49.** p. 521. 1900.
3) K. T. Fischer und H. Alt, l. c. p. 1183.
4) l. c. p. 1184.

Wir wollen daher versuchen diese Ansicht über die Natur der Luft einer neuen Prüfung zu unterwerfen.

Es seien P_n, p die Spannungen des gesättigten Stickstoffdampfes bei den absoluten Temperaturen T, T_0; für eine Lösung irgend eines Stoffes in Stickstoff mit der Siedetemperatur T und der Dampfspannung p muß sein [1])

$$P_n - p = (T - T_0)\left(\frac{\partial P_n}{\partial T}\right)_{T=T_0},$$

wenn nur $T - T_0$ nicht all zu groß ausfällt.

Nach Baly siedete die Lösung von 8,1 Proz. Sauerstoff unter normalem Druck ($p = 760$ mm) bei $T = 78,0$. Der *reine* Stickstoff gab $T_0 = 77,50$, $P_n = 806$; ferner fanden Fischer und Alt in der Nähe des Siedepunktes des Stickstoffs

$$\left(\frac{\partial P_n}{\partial T}\right)_{T=T_0} = 910.$$

Wir bekommen daraus $T - T_0 = 0,50$ (beob.), $T - T_0 = 0,505$ (ber.), indem mit der Zahl von Fischer und Alt $T_0 = 77,33$ würde folgen $T - T_0 = 0,67$ (beob.).

Wie wir sehen, ist *die Differenz* zweier von Baly gegebenen Temperaturen jedenfalls angenähert richtig: es entsteht aber die Frage, wovon rührt der Unterschied der Siedepunkte des reinen Sauerstoffs nach den Beobachtungen von Baly und Fischer und Alt her. Die Antwort lautet einfach: *Für alle von Baly angeführten absoluten Temperaturen ist ein anderer absoluter Nullpunkt angenommen, als derselbe von Fischer und Alt.*

Diesen Grund haben schon Fischer und Alt selbst als wahrscheinlich angegeben: derselbe tritt aber vollkommen klar auf, wenn wir in folgender Weise verfahren.

Wir entnehmen aus der Tabelle der Dampfspannungen des chemischen Stickstoffs von Fischer und Alt folgende Zahlen

P_n	715	730	750	760
T	76,83	77,00	77,23	77,33

und aus der entsprechenden Tabelle von Baly ebenso für den *chemischen* Stickstoff

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 128. 1891.

P_n	760	806	856
T	77,5	78,0	78,5

und zeichnen beide Dampfdruckkurven in genügend großem Maßstabe auf (z. B. 1 mm Hg = 2 mm, $1^0 = 100$ mm). Aus der Zeichnung ersieht man zunächst, daß die Zahl 77,23 etwa um $0,01^0$ zu groß ist: tatsächlich finden wir in der anderen Dampfspannungstabelle der Verfasser (l. c. p. 1173) für 750 mm $t = -195,78^0$ C., also $T = 77,22$. Ferner ergibt sich die ganze Kurve von Baly stark gegen dieselbe von Fischer und Alt verschoben. Verkleinern wir aber alle Temperaturen von Baly um $77,50 - 77,33 = 0,17$, so fällt diese neue Kurve *ganz merkwürdig* in die Fortsetzung der Kurve von Fischer und Alt.

Damit steht auch in Übereinstimmung, daß einer Temperaturdifferenz von $0,5^0$ in der Nähe von 760 mm ein Druckunterschied nach Fischer und Alt $760 - 715 = 45$, nach Baly $806 - 760 = 46$ mm entspricht, so daß die Dampfdruckkurve des Stickstoffs zwischen 715 und 806 mm sehr nahe geradlinig verläuft.

Somit ist als bewiesen zu betrachten, daß mit der angebrachten Korrektion die Beobachtungen von Baly und Fischer und Alt sehr gut miteinander übereinstimmen.

Baly hat auch die Dampfdrucktabelle für den „*atmosphärischen*“ Sauerstoff gegeben: bei denselben Temperaturen sind aber hier alle Drucke *kleiner*, als für den chemischen Stickstoff; nach dem Verhalten der Lösungen ist daraus zu schließen, daß der atmosphärische Stickstoff etwas unrein war.

Es bestehe nun 100 g *flüssige* Mischung aus m_0 g Sauerstoff und m_n g Stickstoff; die entsprechenden Zahlen für Dampf seien m_0', m_n'; bedeuten ferner M_0, M_n die Molekulargewichte der beiden Stoffe im flüssigen Zustande, M_0', M_n' im Dampfzustande, so sind die „Konzentrationen“ in der Flüssigkeit

$$c_0 = \frac{m_0 M_n}{m_n M_0 + m_0 M_n}, \qquad c_n = \frac{m_n M_0}{m_n M_0 + m_0 M_n}$$

und im Dampfe

$$c_0' = \frac{m_0' M_n'}{m_n' M_0' + m_0' M_n'}, \qquad c_n' = \frac{m_n' M_0'}{m_n' M_0' + m_0' M_n'}.$$

Sind endlich p_0, p_n die Teildrucke der beiden Stoffe im Dampf, so haben wir bekanntlich

$$p = p_0 + p_n$$

(**Dalton**'sches Gesetz); ferner für *verdünnte* Lösungen

$$p_n = P_n c_n$$

(nach **van't Hoff**) und

$$p_n = p\, c_n', \qquad p_0 = p\, c_0'$$

(nach **Nernst**).

Daraus folgt für die Dampfspannungserniedrigung

$$\frac{P_n - p}{P_n} = \frac{c_n' - c_n}{c_n'}.$$

Nach dieser Formel sind die Zahlen berechnet, die in den letzten zwei Kolumnen der Tabelle I zusammengestellt sind. Dabei sind alle von **Baly** angeführten Temperaturen um 0,17° korrigiert und $M_0 = M_0' = 32$, $M_n = M_n' = 28$ gesetzt.

Tabelle I.

Stickstoff als Lösungsmittel bei 760 mm Druck.

m_0	m_0'	T	P_n	$\frac{P_n - p}{P_n}$	$\frac{c_n' - c_n}{c_n'}$
8,1	2,18	77,83	806	0,057	0,053
15,25	4,38	78,33	856	0,112	0,101
21,60	6,80	78,83	906	0,161	0,143
27,67	9,33	79,33	959	0,208	0,183

Wir sehen, daß die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung keine sehr gute ist; es liegt aber die Vermutung nahe, diesen Umstand vielleicht auf Rechnung der zu großen Konzentration der Lösungen setzen zu dürfen. In der Tat zeichnen wir die Kurven $m_0 = f(T)$, $m_0' = F(T)$ im großen Maßstabe auf (1 % = $^{40}/_3$ mm, 1° = 100 mm), so können wir zu viel kleineren Konzentrationen übergehen. In dieser Weise wurde gefunden

Tabelle II.

Stickstoff als Lösungsmittel bei 760 mm Druck.

m_0	m_0'	T	P_n	$\frac{P_n - p}{P_n}$	$\frac{c_n' - c_n}{c_n'}$
0,900	0,218	77,38	764,6	0,0060	0,0060
1,747	0,436	77,43	769,2	0,0120	0,0119
3,375	0,872	77,53	778,4	0,0236	0.0222
5,025	1,308	77,63	787,6	0,0350	0,0332
6,563	1,744	77,73	796,8	0,0462	0,0433

und diese Tabelle zeigt, daß von $m_0 = 1{,}747$ ab (was einer Konzentration von etwa 0,5 Grammmolekül pro Liter Lösung entspricht) die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung nichts zu wünschen übrig läßt.

Man kann ganz analog auch für Lösungen von Stickstoff in Sauerstoff verfahren. Die Beobachtungen von Baly geben dazu alles nötige Material. Bedeute P_0 die Dampfspannung des reinen Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen, so muß jetzt

$$\frac{p - P_0}{P_0} = \frac{c_0 - c_0'}{c_0'}$$

sein. Korrigieren wir wieder alle von Baly angeführten Temperaturen um 0,17, so folgt die Siedetemperatur des reinen Sauerstoffs unter normalem Druck $T_0 = 90{,}79$.

Tabelle III.

Sauerstoff als Lösungsmittel bei 760 mm Druck.

m_n	m_n'	T	P_0	$\frac{p - P_0}{P_0}$	$\frac{c_0' - c_0}{c_0'}$
1,84	4,90	90,33	725,5	0,048	0,037
3,85	10,20	89,83	687,5	0,105	0,080
5,91	15,45	89,33	653,6	0,163	0,128
8,02	20,55	88,83	621,5	0,223	0,178
10,18	25,63	88,33	590,0	0,288	0,233
12,40	30,42	87,83	560,0	0,357	0,291
14,69	35,15	87,33	530,5	0,433	0,353

Hier haben wir wieder mit den gewöhnlichen Molekulargewichten gerechnet.

Wie man sieht, sind jetzt die Differenzen der Zahlen der beiden letzten Kolumnen der Tabelle zu groß um von der Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung überhaupt reden zu können.

Man konnte auch hier glauben ein besseres Resultat bei verdünnteren Lösungen zu erhalten; dem ist aber nicht so. Die Kurven $m_n = f(T)$, $m_n' = F(T)$, $P_0 = \varphi(T)$ sind für kleinere Konzentrationen sehr nahe gerade Linien und man bekommt folgende Tabelle.

Tabelle IV.

Sauerstoff als Lösungsmittel bei 760 mm Druck.

m_n	m_n'	T	P_0	$\frac{p - P_0}{P_0}$	$\frac{c_0' - c_0}{c_0'}$
0,24	0,639	90,73	755,5	0,0060	0,0046
0,40	1,065	90,69	752,5	0,0101	0,0077
0,64	1,704	90,63	748,0	0,0160	0,0124
1,04	2,770	90,53	740,5	0,0263	0,0203
1,44	3,835	90,43	733,0	0,0368	0,0284

Der Grund der Divergenz der Beobachtung mit der Theorie liegt also nicht in dem Einflusse der Konzentration.

Es lag nun die Vermutung nahe, man habe es hier mit einem Fall der Dissoziation zu tun. Wäre es aber wirklich so, so würde man imstande sein, für *äußerst* verdünnte Lösungen (z. B. für $m_n = 1{,}84 . 10^{-6}$, $m_n' = 4{,}9 . 10^{-6}$)

$$\frac{p - P_0}{P_0} \quad \text{und} \quad \frac{c_0 - c_0'}{c_0'}$$

zur Gleichheit durch die Annahme bringen:

1) $M_0 = M_0' = 32;$ $M_n = 14;$ $M_n' = 14;$
2) $M_0 = M_0' = 32;$ $M_n = 28;$ $M_n' = 14;$
3) $M_0 = 64;$ $M_0' = 32;$ $M_n = 14;$ $M_n' = 14;$
4) $M_0 = 64;$ $M_0' = 32;$ $M_n = 28;$ $M_n' = 14.$

Das gelingt aber nicht.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die von Baly beobachteten kleinen Stickstoffkonzentrationen mit erheblichen Fehlern behaftet sind. Die Möglichkeit solcher Fehler ist daraus zu ersehen, daß Baly nicht direkt m_n, m_n' bestimmen konnte, sondern große Zahlen $m_0 = 100 - m_n$, $m_0' = 100 - m_n'$. Sind nun *diese* Zahlen etwa 1 Proz. zu groß ermittelt, so genügt das vollkommen um die Beobachtung und Rechnung in gute Übereinstimmung zu bringen. In der Tat bemerkt man aus der Kurve $m_0' = F(T)$ von Baly [1]), daß man dieselbe auch merklich etwas anders ziehen konnte, als es bei Baly geschehen ist.

Es wäre also wünschenswert die Konzentrationen der in Betracht kommenden Lösungen einer neuen Untersuchung zu

1) E. C. C. Baly, l. c. p. 519.

unterwerfen. Was aber die flüssige Luft anbetrifft, *so kann man als bewiesen betrachten, daß man es hier mit einer Lösung zu tun hat.*

Nun bietet die Frage über die Natur der flüssigen Luft auch ein anderes Interesse dar.

Die Erdatmosphäre befindet sich nach Lord Kelvin (1862) in dem Zustande des sog. „konvektiven Gleichgewichts", d. h. es entspricht die Abnahme der Temperatur der Atmosphäre mit der Höhe dem Gesetze der adiabatischen Ausdehnung der Luft. Während der seit dem Jahre 1862 verflossenen vierzig Jahre hat diese Ansicht eine allgemeine Anerkennung erworben: damit stehen im Einklang, sowohl die Beobachtungen in freier Luft, als auch die speziell angestellten Versuche in einer „künstlichen" Atmosphäre. [1]

Ganz unabhängig von Lord Kelvin und wie es scheint ohne seine Arbeit zu kennen, hat dieselbe Theorie A. Ritter [2] sechzehn Jahre später veröffentlicht und sie zum Ausgangspunkt einer Reihe sehr interessanter Betrachtungen gemacht. [3] Schreibt man der Luft die Eigenschaften eines idealen Gases bei allen Temperaturen und Drucken zu, so läßt sich mit A. Ritter die Höhe der Erdatmosphäre zu 28,7 km berechnen. Für eine Atmosphäre aus reinem Wasserdampfe, auf der Erdoberfläche bei 0° C. gesättigt, ergibt sich diese Höhe zu 349 km. Für die feuchte Luft berechnet sich die Atmosphärenhöhe nur einige Kilometer höher, als 28,7 km.

Da nach den Sternschnuppenbeobachtungen Schiaparelli diese Höhe zu 200 km berechnet hat (und da ferner die Beobachtungen über die Polarlichter u. a. Erscheinungen dieselbe über 70 km ergeben), so schloß Ritter, daß wahrscheinlich auch für die wirkliche Erdatmosphäre diese Höhe sich über 200 km ergeben würde, wenn man die nötigen latenten Wärmen der Luft kennte, was zu Ritters Zeit nicht der Fall war.

Leider fehlen auch jetzt diese Daten. Bemerkt man aber, daß die physikalischen Konstanten der gasförmigen resp. der flüssigen Luft denselben des Stickstoffs sehr nahe kommen,

1) F. Richarz, Ann. d. Phys. **10.** p. 862. 1903.

2) A. Ritter, Wied. Ann. **5.** p. 405. 1878.

3) A. Ritter, Wied. Ann. **6. 7.** 8 und mehrere folgende.

so scheint es interessant, die Höhe der Erdatmosphäre aus reinem Stickstoff zu berechnen.

Dabei legen wir folgende Annahme zu Grunde. Das Gas habe auf der Erdoberfläche die absolute Temperatur $T_0 = 290$ und den Druck $p_0 = 760$ mm; an der Grenze der Atmosphäre sei $T = 0$, $p = 0$. Bis zur Sättigung betrachten wir das Gas als ein ideales. Die spezifischen Wärmen des Stickstoffs in allen Zuständen seien von Temperatur und Druck unabhängig. Bedeuten dann v das Volumen von 1 kg Gewicht Stoff, η die Entropie, so berechnet sich die Höhe der Atmosphäre nach der Formel

$$h = \int_0^{T_0} v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\eta dT.$$

Wir führen ferner die Bezeichnungen ein:

c_p, c_v die beiden spezifischen Wärmen des gasförmigen Stickstoffs in kg-cal; $\gamma = c_p/c_v$.

c, c' die spezifischen Wärmen des flüssigen bezw. des festen N_2 bei konstanter Dampfmenge.

T_1, p_1 Temperatur und Druck der Verflüssigung des sich adiabatisch ausdehnenden Stickstoffs.

T_2, p_2 Temperatur und Druck des Erstarrungspunktes.

r_1 die latente Verdampfungswärme bei T_1.

ϱ_2 die latente Schmelzwärme bei T_2.

$J = 424$ kg-m das mechanische Wärmeäquivalent.

Dann nimmt das Integral die folgende Form an

$$h = J\{c_p(T_0 - T_1) + c(T_1 - T_2) + c' T_2 + r_1 + \varrho_2\} \text{ Meter.}$$

Ist die Gleichung der Dampfdruckkurve $p = f(T)$, so wird T_1 durch den Schnittpunkt dieser Kurve gegeben mit der Adiabate $T^\gamma = p^{\gamma - 1} \times$ konst.; schneiden sich beide Kurven nicht, so muß $T_1 = T_2$ sein und diese Temperatur wird durch den Schnittpunkt der Gasadiabate mit der Sublimationsdruckkurve $p = F(T)$ gegeben. Da nun für den Stickstoff $c_p = 0{,}244$, $\gamma = 1{,}41$ ist, so lautet die Gleichung der Adiabate

$$T = a p^m, \quad \lg a = 1{,}62466, \quad m = 0{,}2908$$

und aus den Beobachtungen von **Fischer** und **Alt** ist leicht

zu ersehen, daß diese Kurve mit der Dampfdruckkurve des Stickstoffs keinen Schnittpunkt gibt. Dann haben wir $T_1 = T_2$,

$$h = J\{c_p(T_0 - T_2) + c' T_2 + r_2 + \varrho_2\}.$$

Nach **Dewar** beträgt die Atomwärme des flüssigen Stickstoffs etwa 6; nehmen wir für den festen Stickstoff diese Wärme zu 6,3 und bemerken, daß angenähert c' durch C_p (für den festen N_2) ersetzt werden kann, so berechnen wir

$$C_p = \frac{6,3}{14} = 0,45.$$

Es bleibt uns nun T_2, r_2, ϱ_2 zu bestimmen. **Fischer** und **Alt** haben zwei Punkte der Sublimationskurve des Stickstoffs ermittelt

$$p = 62, \qquad T = 61,35,$$
$$p = 86 \pm 4, \qquad T = 62,48,$$

indem **Olszewski**[1]) fand

$$p = 60, \qquad T = 59,$$
$$p = 4, \qquad T = 48.$$

Trägt man diese vier Zahlenpaare auf das Koordinatenpapier auf, so bemerkt man sogleich, daß der erste Punkt Olszewskis mit den Beobachtungen von Fischer und Alt unverträglich ist.

Da die neueren Beobachtungen sicherer zu sein scheinen, so könnten wir folgende Zahlen zugrunde fernerer Betrachtungen wählen

$$p = 86, \qquad T = 62,5,$$
$$p = 62, \qquad T = 61,4,$$
$$p = 4, \qquad T = 48.$$

Schreiben wir aber die Gleichung der Sublimationskurve in der bekannten Hertzschen Form

$$\lg p = a - \frac{b}{T} + c \lg T,$$

so berechnet sich b negativ, was offenbar unmöglich ist, da bei

1) K. Olszewski, Winkelmanns Physik 2. 2. p. 765 u. 692. 1896.

$p = 0$ auch $T = 0$ sein muß und b den Grenzwert der Sublimationswärme bei $T = 0$ bedeutet.

Für die Gleichung von der Form

$$p = T(a + bT + cT^2)$$

folgt wieder $b < 0$ und die Kurve zeigt zwischen $T = 48$ und $T = 0$ zweimal $\partial p / \partial T = 0$, was dem bekannten Verlaufen der Sublimationskurven widerspricht.

Wir halten daher nur an den Ergebnissen von Fischer und Alt fest und benutzen die Formel von Zeuner

$$T = k p^n .$$

Dann folgt für

$$p = 86\,, \quad T = 62{,}48\,,$$
$$p = 62\,, \quad T = 61{,}35\,,$$
$$n = 0{,}05\,578\,, \quad \lg k = 1{,}68\,783$$

und zur Bestimmung von p_2, T_2 haben wir zwei Gleichungen

$$\lg T = \lg k + n \lg p\,,$$
$$\lg T = \lg a + m \lg p\,,$$

deren Lösung gibt

$$p_2 = 1{,}9\,, \qquad T_2 = 50{,}4.$$

Die Sublimationswärme des Stickstoffs läßt sich in üblicher Weise nach der bekannten Formel

$$r + \varrho = \frac{2\,T^2}{M_n} \frac{\partial \lg_n p}{\partial T}$$

berechnen, worin der Differentialquotient aus der Sublimationskurve entnommen werden muß.

Wir haben nun

$$T = k p^n$$

und folglich

$$\frac{\partial \lg_n p}{\partial T} = \frac{1}{n T}\,;$$

das gibt einfach

$$r + \varrho = \frac{2\,T}{28\,n}\,, \qquad n = 0{,}05\,578.$$

Für $T_2 = 50{,}4$ berechnen wir daraus

$$r_2 + \varrho_2 = 64{,}5$$

und für den Erstarrungspunkt des Stickstoffs, $T = 62{,}48$, folgt

$$r + \varrho = 80{,}0 .$$

Daß diese Zahlen ziemlich genau sind, läßt sich auf folgende Weise zeigen.

De Forcrand[1]) hat folgenden Satz aufgestellt: Die molekulare Sublimationswärme eines Gases bei 760 mm Druck ist seiner absoluten Siedetemperatur unter diesem Druck proportional.

Der Proportionalitätsfaktor schwankt dabei zwischen 28 und 32, also beträgt im Mittel 30.[2]) Wie wir sahen, fanden Fischer und Alt die Erstarrungstemperatur von N_2 zu 62,48 bei 86 mm Druck; da aber der Einfluß des Druckes auf die Erstarrungstemperatur im allgemeinen nicht groß ist, so muß auch die Erstarrungstemperatur des Stickstoffs bei 760 mm nur wenig von 62,48 verschieden sein; mit der normalen Siedetemperatur dieses Stoffes 77,33 haben wir also

$$\frac{28\,(r + \varrho)}{77{,}33} = 30 .$$

und daraus

$$r + \varrho = 82{,}9 \text{ bei } 62{,}48,$$

welche Zahl nur etwa 3,5 Proz. größer ist, als die auf ganz anderem Wege ermittelte Zahl 80,0. Jetzt haben wir

$$h = 424\,\{0{,}244 \,.\, 239{,}6 + 0{,}450 \,.\, 50{,}4 + 64{,}5\} \text{ Meter}$$

also rund

$$h = 62 \text{ km}.$$

Die Sublimationswärme des Sauerstoffs unter 760 mm Druck berechnet sich nach der Formel von de Forcrand zu

$$r + \varrho = \frac{30 \,.\, 90{,}79}{32} = 85{,}1 .$$

Da auch die spezifischen Wärmen des Sauerstoffs nicht weit von denselben des Stickstoffs verschieden sind, so schließen wir, daß die Höhe der Erdatmosphäre aus reinem Sauerstoff etwa 70—75 km betragen muß.

Beachten wir ferner, daß die Anwesenheit des Wasserdampfes h höchstens um 1—2 km vergrößern kann, so er-

1) de Forcrand, Compt. rend. p. 879. 1901; Beibl. 25. p. 501. 1901.

2) So berechnen wir für Wasser bei 0° C. $r + \varrho = 622$ anstatt 680.

gibt sich die Höhe der Erdatmosphäre aus Luft *nicht viel größer als 70 km.* Diese Zahl stimmt mit der Polarlichtbeobachtung ganz gut überein, nicht aber mit den Sternschnuppenbeobachtungen.

Wir können diese Höhe über 200 km nur dann erhalten, wenn wir annehmen, *daß die beim Ausfrieren des Stickstoffs frei werdende Entmischungs-(Lösungs-)Wärme mehrere Hunderte Kalorien betrage.* Ob das wirklich der Fall ist, müssen die zukünftigen Untersuchungen entscheiden.

Kasan, im Juli 1903.

(Eingegangen 14. September 1903.)

52. Über die allgemeinen Differentialgleichungen der Kristalloptik nach der elektromagnetischen Theorie des Lichtes.

Von E. Kobald in Leoben.

Schon Maxwell, der Schöpfer der elektromagnetischen Theorie des Lichtes, hat in der Abhandlung[1]) „A dynamical theory of the electromagnetic field" und in seinem Treatise Differentialgleichungen für die Fortpflanzung des Lichtes in zweiachsigen Kristallen entwickelt. Hertz[2]) hat in engem Anschlusse an die von ihm gegebene Modifikation der Maxwellschen Gleichungen für isotrope Medien allgemeinere Differentialgleichungen für anisotrope Medien, gestützt auf gewisse Analogien, jedoch ohne einen eigentlichen Beweis, aufgestellt. Der Grundgedanke der Hertzschen Darstellungsweise sowie das von ihm angegebene System von Gleichungen findet sich auch bei den späteren Bearbeitern[3]) dieses Gegenstandes wieder. Insolange nun die Anisotropie sowohl für den elektrischen als auch für den magnetischen Zustand zum Ausdrucke kommen soll, stimmt der Bau der vorerwähnten Gleichungen von Hertz mit dem jener Gleichungen, welche aus der Elastizitätstheorie des Lichtes hergeleitet und von Lame[4]) sowie auch von Kirchhoff[5]) in so eleganter Weise dargestellt wurden, nicht überein. Später gelangte Kirchhoff auch in seinen Vorlesungen über Elektrizität und Magnetismus[6]) zu Gleichungen von dem Laméschen Typus, indem er von der alten Fernwirkungstheorie ausgehend durch Einführung di-

---

1) J. C. Maxwell, Scient. Pap. 1. p. 583.

2) H. Hertz, Ges. Werke 2. p. 217. Gl. 5a u. 5b.

3) Handbuch der Physik von Winkelmann 2. Abt. 1. p. 669ff.; P. Drude, Lehrb. d. Optik p. 286ff.; Cohn, Das elektromagnetische Feld p. 555.

4) G. Lamé, Théorie mathématique de l'élasticité. 2e éd. p. 231.

5) G. Kirchhoff, Ges. Abhandlungen p. 364ff.

6) Herausgegeben von M. Planck p. 228.

elektrischer Polarisationen den Übergang zu der „von Maxwell aufgestellten elektrischen Theorie des Lichtes" machte. Im Nachstehenden soll nun gezeigt werden, daß man auch dann, wenn man von der Maxwellschen Theorie ausgeht, zu analogen Gleichungen sowohl für den elektrischen als auch für den magnetischen Zustand gelangt.

Um die Herleitung der Gleichungen auf eine möglichst sichere Grundlage zu stellen, soll das von Helmholtz[1]) in die Elektrodynamik so erfolgreich eingeführte „Prinzip der kleinsten Wirkung" zur Anwendung gebracht werden.

Das hierbei zu variierende „elektrokinetische Patential", welches mit Φ bezeichnet werde, setzt sich aus der elektrischen Energie Φ_e, der magnetischen Energie Φ_m und einem dritten erst später zu bezeichnenden Teile, der mit Φ_q bezeichnet werde, zusammen. Dann hat man:

$$\Phi = \Phi_e + \Phi_m + \Phi_q. \tag{1}$$

Aus Zweckmäßigkeitsgründen mögen statt des in den Hertzschen Gleichungen vorkommenden Vektors der elektrischen und der magnetischen Kraft die Komponenten der dielektrischen Polarisation[2]) (f, g, h) und jene der magnetischen Polarisation[3]) (a, b, c) eingeführt werden. Bezeichnet man die in der Volumeneinheit enthaltene elektrische und magnetische Energie beziehungsweise mit V und T, so kann nach Maxwell und Hertz in dem gedachten allgemeinen Falle gesetzt werden:

$$(2)\begin{cases} 2\,V = K_{1,1}f^2 + K_{2,2}g^2 + K_{3,3}h^2 + 2\,K_{2,3}gh + 2K_{3,1}hf + K_{1,2}fg \\ 2\,T = \mu_{1,1}a^2 + \mu_{2,2}b^2 + \mu_{3,3}c^2 + 2\,\mu_{2,3}bc + 2\,\mu_{3,1}ca + 2\,\mu_{1,2}ab. \end{cases}$$

Bezüglich der Konstanten $K_{1,1}\ldots$, $\mu_{1,1}\ldots$ ist zu bemerken, daß, wenn im Falle der Isotropie gesetzt wird:

$$(3)\begin{cases} K_{1,2} = K_{2,3} = K_{3,1} = \mu_{1,2} = \mu_{2,3} = \mu_{3,1} = 0 \\ K_{1,1} = K_{2,2} = K_{3,3} = \dfrac{4\pi}{K} \\ \mu_{1,1} = \mu_{2,2} = \mu_{3,3} = \dfrac{1}{4\mu\pi}, \end{cases}$$

1) H. Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen **3.** p. 476ff.

2) L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwells Theorie **1.** § 85.

3) H. Hertz l. c. p. 223 und 224. Daselbst sind (a, b, c) mit $(\mathfrak{A}\mathfrak{L}, \mathfrak{A}\mathfrak{M}, \mathfrak{A}\mathfrak{N})$ bezeichnet.

die Größe K die Dielektrizitätskonstante und μ die Magnetisierungszahl — Permeabilität — bedeutet.

Wird das Raumelement mit $d\tau$ bezeichnet, so sind die elektrische und magnetische Energie dargestellt mittels der Gleichungen:

$$(4) \qquad \begin{cases} \Phi_e = \int V . d\tau \\ \Phi_m = \int T . d\tau . \end{cases}$$

Hierin kann man sich die Integrationen über den ganzen unendlichen Raum erstreckt denken.

Die magnetische Polarisation (a, b, c) möge nun durch einen neuen Vektor (F, G, H), welcher von Maxwell[1]) als das elektrokinetische, von Poincaré[2]) und von Boltzmann[3]) als das elektromagnetische Moment bezeichnet wird und mit dem von Heaviside und Hertz aus der Maxwellschen Theorie hinausgeschafften Vektorpotential im Falle der Isotropie identisch ist, mittels der Gleichungen dargestellt werden:

$$(5) \qquad \begin{cases} a = \dfrac{\partial H}{\partial y} - \dfrac{\partial G}{\partial z} \\ b = \dfrac{\partial F}{\partial z} - \dfrac{\partial H}{\partial x} \\ c = \dfrac{\partial G}{\partial x} - \dfrac{\partial F}{\partial y} . \end{cases}$$

Der Teil des elektrokinetischen Potentials, welcher oben mit Φ_q bezeichnet, aber noch nicht definiert wurde, sei durch das über den ganzen unendlichen Raum erstreckte Integral, in welchem t die Zeit bedeutet, dargestellt:

$$(6) \qquad \Phi_q = - \int \left(F \frac{\partial f}{\partial t} + G \frac{\partial g}{\partial t} + H \frac{\partial h}{\partial t} \right) d\tau .$$

Die Wahl von Φ_q ist derart getroffen, daß für jene Werte der Variablen, für welche:

$$(7) \qquad \delta \int_{t_1}^{t_2} \Phi . dt = 0$$

ist,

1) J. C. Maxwell, Treatise 2. § 590; Scient. Pap. 1. p. 55.

2) J. Poincare, Électricité et Optique 1. § 130 et § 167.

3) L. Boltzmann, Vorlesungen 1. Art. 88.

$$\Phi_q = -2\,\Phi_m,$$

also auch

$$\Phi = \Phi_e - \Phi_m \tag{7a}$$

wird.

Faßt man also die elektrische und magnetische Energie beziehungsweise als potentielle Energie und lebendige Kraft wägbarer Massen auf, so ist für den gedachten besonderen Fall das aus (7a) sich ergebende, zu variierende Integral identisch mit Hamiltons Prinzipalfunktion.

Denkt man sich zunächst die in (7) angedeutete Variation nach (F, G, H) als unabhängigen Variablen ausgeführt, so ergibt sich:

$$\text{(7b)}\left\{\begin{aligned}
&\delta V = 0\\
&\delta T = \frac{\partial T}{\partial a}\delta a + \frac{\partial T}{\partial b}\delta b + \frac{\partial T}{\partial c}\delta c\\
&\text{oder nach (5)}\\
&\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial b}\cdot\frac{\partial \delta F}{\partial z} - \frac{\partial T}{\partial c}\cdot\frac{\partial \delta F}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial T}{\partial c}\cdot\frac{\partial \delta G}{\partial x} - \frac{\partial T}{\partial a}\cdot\frac{\partial \delta G}{\partial z}\right)\\
&\qquad\qquad + \left(\frac{\partial T}{\partial a}\cdot\frac{\partial \delta H}{\partial y} - \frac{\partial T}{\partial b}\cdot\frac{\partial \delta H}{\partial x}\right),\\
&\delta\int_{t_1}^{t_2} dt \int \Phi_q\, d\tau = -\int_{t_1}^{t_2} dt \int\left(\frac{\partial f}{\partial t}\delta F + \frac{\partial g}{\partial t}\delta G + \frac{\partial h}{\partial t}\delta H\right) d\tau .
\end{aligned}\right.$$

Man wende nunmehr in den Raumintegralen, welche nach (7b) die Ableitungen von $(\delta F, \delta G, \delta H)$ nach (x, y, z) enthalten, die teilweise Integration an und erwäge, daß im Unendlichen die Variationen der unabhängigen Veränderlichen als verschwindend angesehen werden dürfen. Setzt man sodann die in den Raumintegralen vorkommenden Faktoren von $(\delta F, \delta G, \delta H)$ einzeln gleich Null, so ergibt sich das erste System der gesuchten Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned}
\frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial c} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial b}\\
\frac{\partial g}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial a} - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial c}\\
\frac{\partial h}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial b} - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial a}.
\end{aligned}\right. \tag{8}$$

Variiert man das Integral (7) nunmehr nach den Variabeln (f, g, h), so wird z. B. bei der Variation nach der unabhängigen Variabeln f:

$$\delta_f \int_{t_1}^{t_2} \Phi \, dt = \int_{t_1}^{t_2} dt \int \left(\frac{\partial V}{\partial f} \delta f - F \frac{\partial \delta f}{\partial t} \right) d\tau.$$

Integriert man in dem zweiten Teile dieses Integrals partiell nach t, so erhält man die drei weiteren Gleichungen:

$$(9) \quad \begin{cases} -\dfrac{\partial F}{\partial t} = \dfrac{\partial V}{\partial f} \\ -\dfrac{\partial G}{\partial t} = \dfrac{\partial V}{\partial g} \\ -\dfrac{\partial H}{\partial t} = \dfrac{\partial V}{\partial h}; \end{cases}$$

dieselben sind offenbar die „Dielektrisierungsgleichungen“[1] für ein anisotropes Medium, wenn keine äußeren elektromotorischen Kräfte wirken. Durch Kombination derselben mit den Gleichungen (5) ergibt sich das zweite System der gesuchten Gleichungen:

$$(10) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial a}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial z} \dfrac{\partial V}{\partial g} - \dfrac{\partial}{\partial y} \dfrac{\partial V}{\partial h} \\ \dfrac{\partial b}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial x} \dfrac{\partial V}{\partial h} - \dfrac{\partial}{\partial z} \dfrac{\partial V}{\partial f} \\ \dfrac{\partial c}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial y} \dfrac{\partial V}{\partial f} - \dfrac{\partial}{\partial x} \dfrac{\partial V}{\partial g}. \end{cases}$$

Führt man in die Gleichungen (8), (9), (10) die Funktion

$$\mathfrak{H} = T - V$$

ein, so nehmen dieselben die übersichtliche Form an:

$$(8a) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial f}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial y} \dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial c} - \dfrac{\partial}{\partial z} \dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial b} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

$$(9a) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial t} = \dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial f} \\ \cdots\cdots \end{cases}$$

$$(10a) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial a}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial y} \dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial h} - \dfrac{\partial}{\partial z} \dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial g} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

1) L. Boltzmann, Vorl. üb. Maxwells Theorie etc. I. Teil p. 79.

Charakteristisch für die gefundenen Gleichungen ist das Auftreten von genau transversalen Wellen, sowohl wenn für den Lichtvektor jener des elektrischen Zustandes (f, g, h) als auch wenn jener des magnetischen Zustandes (a, b, c) gewählt wird.

Nachträglich soll noch gezeigt werden, daß, wenn die aus dem Minimalprinzip hervorgehenden Gleichungen (8) erfüllt sind, tatsächlich, wie schon früher behauptet wurde,

$$\Phi_q = -2\Phi_m$$

wird.

Unter der vorerwähnten Voraussetzung wird nämlich:

$$-\Phi_q = \int \left\{ F\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial c} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial b}\right) + G\left(\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial a} - \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial c}\right) + H\left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial T}{\partial b} - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial a}\right)\right\} d\tau .$$

Durch Anwendung der teilweisen Integration auf der rechten Seite dieser Gleichung erhält man mit Rücksicht auf (5):

$$-\Phi_q = \int \left(a\frac{\partial T}{\partial a} + b\frac{\partial T}{\partial b} + c\frac{\partial T}{\partial c}\right) d\tau = 2\int T d\tau,$$

d. h.

$$\Phi_q = -2\Phi_m .$$

Die Gleichungen (8) erhält man auch, wenn man nach Boltzmann[1]) der Prinzipalfunktion von vornherein die Hamiltonsche Form erteilt, wobei bezüglich der Rolle, welche den Energiewerten Φ_e und Φ_m zufällt, die früher gemachte Bemerkung gilt. Bei Annahme dieser Form des Minimalprinzips müssen die Dielektrisierungsgleichungen (9) a priori als gegeben vorausgesetzt werden.

Diese Voraussetzung ist mit der Maxwellschen Theorie eines anisotropen Dielektrikums in voller Übereinstimmung. Einerseits sind nämlich im vorliegenden Falle die Komponenten der elektromotorischen Kraft der Induktion die Ableitungen

$$\left(-\frac{\partial F}{\partial t}, -\frac{\partial G}{\partial t}, -\frac{\partial H}{\partial t}\right),$$

während dieselben andererseits, wie im 1. Bande des Treatise[2])

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes. II. Teil p. 7.

2) § 101e und 101f.

ausgeführt ist, lineare Funktionen der dielektrischen Verschiebungen (f, g, h) sind, welche unter der Form

$$\left(\frac{\partial V}{\partial f}, \frac{\partial V}{\partial g}, \frac{\partial V}{\partial h}\right)$$

darstellbar sind. In der Gleichung:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt \int (T - V)\, d\tau = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt \int \mathfrak{H}\, d\tau = 0 \tag{11}$$

ist nach dem Bemerkten für V zu setzen:

$$-2V = f \cdot \frac{\partial F}{\partial t} + g\frac{\partial G}{\partial t} + h\frac{\partial H}{\partial t}; \tag{12}$$

die Variationen in Gleichung (11) sind so zu bilden, daß hierbei (F, G, H) als unabhängige Variabeln anzusehen sind. Aus (12) ergibt sich zunächst

$$-2\delta V = f\frac{\partial \delta F}{\partial t} + g\frac{\partial \delta G}{\partial t} + h\frac{\partial \delta H}{\partial t}$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial f}\delta f + \frac{\partial V}{\partial g}\delta g + \frac{\partial V}{\partial h}\delta h\right), \text{ d. h.}$$

$$-\delta V = f \cdot \frac{\partial \delta F}{\partial t} + g\frac{\partial \delta G}{\partial t} + h\frac{\partial \delta H}{\partial t}. \tag{13}$$

Für die Variation δT ist der Wert aus (7b) zu entnehmen. Nachdem man die bezüglichen Werte in (11) eingesetzt hat, ist in den Integralen, welche die Ableitungen der Variationen $(\delta F, \delta G, \delta H)$ nach den Koordinaten bez. nach der Zeit enthalten, die teilweise Integration ausgeführt zu denken. Beachtet man das Verschwinden der Variationen der unabhängigen Veränderlichen im Unendlichen, so ergeben sich durch Nullsetzung der Faktoren von $(\delta F, \delta G, \delta H)$ in den Raumintegralen abermals die Gleichungen (8).

Es mag noch die Bemerkung Platz finden, daß sich auch die entsprechende Verallgemeinerung des Poyntingschen Theorems leicht beweisen läßt. Multipliziert man nämlich die Gleichungen (8) bez. mit

$$\left(\frac{\partial V}{\partial f}, \frac{\partial V}{\partial g}, \frac{\partial V}{\partial h}\right)$$

und addiert sie sodann zueinander und führt man dieselbe Operation mit

$$\left(\frac{\partial T}{\partial a}, \frac{\partial T}{\partial b}, \frac{\partial T}{\partial c}\right)$$

in bezug auf die Gleichungen (10) aus, so erhält man zunächst

$$\frac{\partial(V+T)}{\partial t}=\frac{\partial\left(\frac{\partial T}{\partial b}\cdot\frac{\partial V}{\partial h}-\frac{\partial T}{\partial c}\cdot\frac{\partial V}{\partial g}\right)}{\partial x}+\frac{\partial\left(\frac{\partial T}{\partial c}\cdot\frac{\partial V}{\partial f}-\frac{\partial T}{\partial a}\cdot\frac{\partial V}{\partial h}\right)}{\partial y}$$
$$+\frac{\partial\left(\frac{\partial T}{v\partial}\cdot\frac{\partial V}{\partial g}-\frac{\partial T}{\partial b}\cdot\frac{\partial V}{\partial f}\right)}{\partial z}.$$

Multipliziert man beide Seiten dieser Gleichung mit dem Raumelement $d\tau$ und integriert in bezug auf den ganzen betrachteten Raum, so wird, indem die Raumintegrale rechter Hand des Gleichheitszeichens sich in Oberflächenintegrale umsetzen:

$$(14)\left\{\begin{aligned}\frac{\partial(\Phi_e+\Phi_m)}{\partial t}=\int\Big\{ & l\left(\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial b}\cdot\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial h}-\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial c}\cdot\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial g}\right)\\ & +m\left(\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial c}\cdot\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial f}-\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial a}\cdot\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial h}\right)+n\left(\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial a}\cdot\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial g}-\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial b}\cdot\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial f}\right)\Big\}d\omega;\end{aligned}\right.$$

in dieser Gleichung bedeutet $d\omega$ das Oberflächenelement und (l, m, n) sind die Kosinusse der Winkel, welche die Normale mit den Koordinatenachsen einschließt.

(Eingegangen 15. September 1908.)

53. Über den Raum der Atome und Moleküle.

Von J. Traube in Berlin.

Seit einer Reihe von Jahren mit Arbeiten über den Raum der Atome [1]) beschäftigt, erscheint es mir wünschenswert, den wesentlichsten Inhalt dieser Arbeiten in einer kurzen Mitteilung zusammenzufassen.

Indem ich nach Kopps Methode die für gewöhnliche Temperatur berechneten Molekularvolumina (Molekulargewicht: Dichte) solcher Verbindungen miteinander verglich, welche sich um eine bestimmte Differenz der Zusammensetzung unterschieden, gelang es mir die Atomvolumina zu berechnen, und für das Molekularvolumen V_m den folgenden Ausdruck zu finden:

$$V_m = \Sigma V_a + \Phi.$$

ΣV_a ist die Summe der Atomvolumina, Φ eine Größe, welche von mir als molekulares Kovolumen bezeichnet und als der Raum gedeutet wurde, welcher den Atomen zu ihrer fortschreitenden Bewegung zur Verfügung steht (Raum für den freien Äther).

Die Bedeutung dieser Gleichung wurde sogleich ersichtlich, als ich van der Waals Zustandsgleichung in den Kreis der Betrachtungen hineinzog. Es ergab sich, daß die Werte V_a identisch [2]) waren mit van der Waals Größen b, sobald diese Größen nach van der Waals Gleichung durch Einsetzung der Volumenwerte für den flüssigen Zustand für zwei benachbarte Temperaturen berechnet werden. Φ war somit nichts anderes als die Größe $v - b$ von van der Waals, und

1) Vgl. die Zusammenstellung: J. Traube, Über den Raum der Atome, F. B. Ahrens Samml. chem. u. chem.-techn. Vort., Enke, Stuttgart 1899; ferner Ann. d. Phys. **5**. p. 548. 1901 u. **8**. p. 267. 1902; Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**. p. 413 und **37**. p. 225. 1903; Physik. Zeitschr. **4**. p. 569. 1903.

2) J. Traube, Ann. d. Phys. **5**. p. 552. 1901.

obige Gleichung ging in voller Übereinstimmung mit van der Waals Theorie über in die Gleichung

$$v = b + (v - b).$$

H. Kopp hatte vor mir die Molekularräume von Verbindungen bei ihren *Siedepunkten* verglichen und er war zu der Gleichung gelangt:

$$V_m = \Sigma V_a.$$

Dieser Widerspruch von Kopps Gleichung und derjenigen von mir wird leicht beseitigt, wenn man bedenkt, daß die normalen Siedepunkte annähernd übereinstimmende Temperaturen sind, und für solche Temperaturen sind die Werte b und $v - b$ einander proportional. Kopp hat aus diesem Grunde die Größe $\Phi = v - b$ übersehen.

Wir wollen nunmehr die Größen $\Sigma V_a = b$ und $\Phi = v - b$ gesondert betrachten und die wichtigsten Ergebnisse meiner Arbeiten hinsichtlich dieser Größen zusammenfassen.

Die Atomräume $\Sigma V_a = b$ und das Kernvolumen, die Größe $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$.

Nach van der Waals ist die Größe b viermal so groß als derjenige Raum, welchen ich als das Kernvolumen bezeichnet habe, d. h. der Raum, welcher von der ponderablen Materie als solcher eingenommen wird. b ist nach Clausius gleich jenem Kernvolumen vermehrt um die Hülle von gebundenem Äther, in welche kein anderes Atom eindringen kann. Nach der Theorie von Clausius-Mosotti-Exner ist in roher Annäherung ein Maß jenes Kernvolumens die Größe

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d},$$

wenn wir für die Dielektrizitätskonstante aus noch nicht genügend aufgeklärten Gründen besser den optischen Brechungsindex substituieren.

Es wurde nun von mir gezeigt [1], daß in der Tat, soweit die Theorie dies erwarten läßt, in roher Annäherung

$$b = 4 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

1) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 552. 1901.

ist, und damit wurde eine Bestätigung der Ansichten von van der Waals einerseits, der Annahmen von Clausius-Mosotti-Exner andererseits erbracht. Voraussetzung ist indessen, daß die Größe *b* aus dem Verhalten des flüssigen Zustandes abgeleitet wurde. Berechnete man dieselbe aus dem Verhalten der Gase, so wurde aus dem Faktor 4 der Faktor $4\sqrt{2}$.[1])

Es wurde nun ferner[2]) von mir gezeigt, daß die Größe *b*, sowie dieselbe beispielsweise nach Kopps Methode berechnet wurde, nur einen *Mittelwert* darstellte. Der Raum der Atome, die Größe *b*, erwies sich als veränderlich, und zwar von Verbindung zu Verbindung. Es ließ sich der später auch von Richards bestätigte Satz[3]) aufstellen, daß der Raum eines Atoms (*b*) um so kleiner ist, je größer die Affinität zu den benachbarten Atomen ist. Dieser Satz besagt eigentlich nichts anderes, als daß die von jeher als *kompressibel* angesehenen Atome durch den Affinitätsdruck im Verhältnis zu der Größe desselben verkleinert werden. Damit wird die Kontraktion der Atome ein wichtiges Maß der Affinität, und der von mir[4]) bereits erwähnte, von Richards[5]) weiter erbrachte Nachweis, daß jene Kontraktion der Atome in nächster Beziehung steht zur Bildungswärme der Verbindungen, ist von größter Bedeutung.

Der Umstand, daß infolge einer verschiedenen Affinität der Raum eines Atoms oft wesentlich verändert wird durch die Nachbarschaft anderer Atome, ermöglichte in chemischer Hinsich nicht unwichtige Schlüsse auf die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen. So ist beispielsweise mit dem Ringschluß zum Benzolring eine erhebliche Verkleinerung des Volumens der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome verbunden, und es ist möglich, auf volumetrischem Wege die Zahl und Qualität der Ringe, ja selbst der Ringspannungen[6]) vorauszusagen. Von Interesse für die Atomistik war es, die auf diesem Wege ge-

1) J. Traube, Ann. d. Phys. **5.** p. 560. 1901.
2) Raum der Atome l. c. p. 22 u. Ann. d. Phys. l. c. p. 550. 1901.
3) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. **40.** p. 172 u. 184. 1902.
4) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3.** p. 23. 1892.
5) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. **40.** p. 171 u. 547. 1902.
6) J. Traube, Raum der Atome l. c. p. 26.

fundenen Volumenschwankungen der Größen b zu vergleichen mit der Variabilität der Größe

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d},$$

welche als rohes Maß des Kernvolumens angesehen werden darf. Wie Landolts und Brühls Arbeiten gezeigt haben, wird auch dieses Kernvolumen der Atome durch den meist viele Tausende von Atmosphären betragenden Affinitätsdruck beeinflußt, wenn auch die Kontraktionen der dreimal so großen „Ätherhülle" naturgemäß weit erheblicher sind, als diejenigen des inneren Kernes der Atome.

Man kann die Größen b auch, wie ich gezeigt [1]) habe, aus dem Verhalten der Lösungen feststellen, mit Hilfe der von mir als Lösungsvolumen bezeichneten Größe, d. h. das Volumen der Lösung vermindert um das wirkliche oder scheinbare Volumen des Lösungsmittels. Auch dieses Lösungsvolumen setzt sich zusammen aus den Atomräumen, den Größen b, und einem molekularen Kovolumen $v - b$. Die auf diesem Wege namentlich für verdünnte wäßrige Lösungen nach Kopps Methode berechneten b-Werte stimmten im Mittel mit den aus homogenen Flüssigkeiten berechneten b-Werten überein, zeigten indessen wegen Wegfalls mancher Störungen wesentlich geringere Schwankungen als jene, wenngleich auch hier die konstitutiven Einflüsse sich geltend machten.

Zu vielfach auffallenden Zahlenverhältnissen wurde ich geführt [2]), als ich die auf diesem Wege gefundenen Atomvolumina verwandten Elemente miteinander verglich. Die gesetzmäßigen Beziehungen der Atom*räume* verwandter Elemente sind noch zahlreicher als diejenigen der Atom*gewichte*, und ich habe den Gedanken [3]) ausgesprochen, daß wir vermutlich zu einer weit vollendeteren Systematik der Elemente gelangen, wenn wir an Stelle des auf zu einseitigem Prinzip beruhenden und mit großen Mängeln behafteten periodischen Systems ein System wählen, in welchen Elemente und Verbindungen in einer Reihe natürlicher Familien eingeordnet sind, bei deren Aufstellung

1) J. Traube, Raum der Atome p. 1 u. f.
2) l. c. p. 9 u. f.
3) l. c. p. 12.

die *räumlichen* Beziehungen der Atome ebenso ausschlaggebend wären, wie diejenigen der *Masse*. Es zeigte sich namentlich, daß die Eigenschaftsänderung eines Elementes beim Übergang aus dem elementaren Zustande, in den Zustand einer Verbindungsstufe, und aus dieser wieder in eine andere Verbindungsstufe, namentlich also auch der Valenzwechsel, und damit auch die elektrochemischen Beziehungen in *inniger*, wenn auch bei weitem noch nicht genügend untersuchter Beziehung zu den räumlichen Änderungen der Atome stehen.

Die Größe b ist ebensowenig wie die Größe

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d},$$

das Kernvolumen eine Funktion der *Temperatur* [1]), aber beide Größen sind Funktionen des *Druckes*, die *Atome* sind *kompressibel*, und darauf ist es zurückzuführen, daß auch die Größe b im gasförmigen Zustande wesentlich größer ist, als im festen und flüssigen Zustande. [2])

Auf p. 431 und 432 wurde darauf hingewiesen, daß

$$b_{\text{gas}} = 4\sqrt{2}\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

ist, während

$$b_{\text{fl}} = 4\,\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

sich berechnet, sofern man von den assoziierten Flüssigkeiten absieht. Da das Kernvolumen, die Größe

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

nach Brühls u. a. Berechnungen vom Aggregatzustande unabhängig ist, so folgt, daß b für den Gaszustand größer ist als für den Flüssigkeitszustand. Auch die Anwendung von van der Waals Gleichung auf Gase und Flüssigkeiten führt zu dem gleichen Ergebnis.

Der Grund liegt, wie erwähnt, in der Kompressibilität der Atome. Wie nach p. 3 der Affinitätsdruck eine Kontraktion der Größen b herbeiführt, so läßt sich auch nach-

---

1) Ann. d. Phys. **8.** p. 267. 1902; Zeitschr. f. anorg. Chem. **34.** p. 418. 1903; Phys. Zeitschr. **4.** p. 569. 1903.

2) l. c.

weisen[1]), daß durch äußeren Druck die Atome komprimiert werden, und es ist danach zu erwarten, daß der unter gewöhnlichen Verhältnissen ca. 1000 Atm. betragende innere Druck a/v^2 auch eine erhebliche Verkleinerung der Größe b hervorbringt. Wird der innere Druck aufgehoben, wie bei der Verdampfung, so wird b wesentlich größer, und ich habe berechnet[2]), daß *unter den Bedingungen*, welche die Verdampfungserscheinungen im *geschlossenen* Rohre *in der Nähe der kritischen Temperatur* darbieten. b_{gas} gleich etwa $2\,b_0$ ist, d. i. das Volumen beim absoluten Nullpunkte. Ein *Gason* ist unter obigen Bedingungen zweimal so groß als ein *Fluidon*. Indessen ist es sehr wahrscheinlich, daß der Maximalwert eines Gasons *wesentlich* größer ist.[3]) Es ist sehr bemerkenswert, daß van der Waals sich jenen Anschauungen von mir in neuester Zeit[4]) voll und ganz anschließt, selbst bis auf die Gleichung $b_{gas} = 2\,b_0$: Die Priorität für jene Annahme darf indessen ich mir wohl zuschreiben, da ich zuerst jene Hypothese energisch verfochten, und auf ihre zweifellos sehr weitgehenden Folgerungen[5]) hingewiesen habe. Wieweit die Anwendung dieser Hypothese von räumlich verschiedenen Gas- und Flüssigkeitsmolekülen die Theorie des kritischen Zustandes beeinflußt[6]), soll hier nicht weiter erörtert werden, auch scheint mir die Frage, ob Gasonen und Fluidonen in der flüssigen und Gasphase in einem von der Temperatur abhängigen Verhältnisse ineinander löslich sind[7]), aus einigen Gründen wahrscheinlich, indessen noch nicht hinreichend sicher gestellt. Fast scheint es, als ob der Übergang der Fluidonen in Gasonen ein *langsam* verlaufender Vorgang ist.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. l. c. p. 425.

2) J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 295. 1902.

3) J. Traube, Phys. Zeitschr. l. c. und Zeitschr. anorg. Chem. 37. p. 225. 1903.

4) Van der Waals, Akad. Wet. Amsterdam, 23. Juli 1903.

5) J. Traube Ann. d. Phys. 5. p. 560. 1901; ferner 8. p. 267. 1902 und Phys. Zeitschr. l. c.; vgl. dagegen van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 257. 1901.

6) l. c. Vgl. auch demnächst 1904 erscheinende Mitteilungen von Teichner in den Ann. d. Phys. und von mir Zeitschr. anorg. Chemie.

7) l. c.

Während der Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit einer Änderung der Größe b verbunden ist [1]), die in der Berechnung der Verdampfungswärme, der spezifischen Wärmen, der Aufstellung und Deutung der Isothermen ihren Einfluß geltend macht, bleibt beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand die Größe des Fluidons ungeändert, wie ich unter Anwendung von Kopps Methode, sowie von van der Waals Gleichung [2]) nachgewiesen habe.

Bemerkenswert ist, daß für die nach 10000 Atm. zählenden Affinitätsdrucke, sich ein Einfluß nicht nur auf die Konstante b, sondern auch auf das Kernvolumen

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

nachweisen ließ, während der wesentlich kleinere innere Druck a/v^2 nur die Räume der Atomhüllen

$$b - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

und nicht diejenigen der Atomkerne

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

zu beeinflussen *scheint.*

Das molekulare Kovolumen $v - b$.

Das molekulare Kovolumen ist im Gegensatz zum Kernvolumen und der Größe b nicht nur eine Funktion des *Druckes,* sondern auch der *Temperatur.*

Was die Funktion des Druckes betrifft, so folgt dasselbe streng in allen drei Aggregatzuständen dem Gesetze von Boyle-van der Waals, in bezug auf die Temperatur ebenso streng dem Gesetze von Charles-Gay-Lussac-Dalton. Auch gilt namentlich für den flüssigen Zustand in *roher* Annäherung das Gesetz von Avogadro [3]), insofern bei gleicher und gewöhnlicher Temperatur für die meisten Flüssigkeiten sich die inneren Drucke a/v^2 als nicht sehr verschieden erwiesen haben.

---

1) l. c.

2) J. Traube, Raum der Atome, l. c. p. 34 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. l. c.

3) J. Traube, Ann. d. Phys. **5.** p. 553. 1901 und Raum der Atome l. c.

Die Berechnung des Kovolumens für Flüssigkeiten wie auch feste Stoffe erfolgt weniger genau nach Kopps Methode, genauer nach van der Waals Gleichung, *insofern diese Gleichung sich auch auf den festen*[1]) *Zustand als anwendbar erwiesen hat.* Für den flüssigen Zustand berechnete ich für die meisten normalen, d. h. nicht assoziierten Flüssigkeiten, das Kovolumen pro Grammmolekül bei 0° und 76 cm zu ca. 25 ccm. Da das molekulare Kovolumen der Gase unter denselben Bedingungen gleich ca. 22400 ccm ist, so berechnet sich der innere Druck a/v^2 der meisten Flüssigkeiten im Mittel

$$= \frac{22\,400}{25} = \text{ca. } 900 \text{ Atm.},$$

eine Zahl, welche mit anderen Berechnungen übereinstimmte. Für assozierte Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen etc. waren die molekularen Kovolumina ihrem Assoziationsgrade entsprechend mehr oder weniger kleiner als 25 ccm und man konnte auf diesem Wege unter der allerdings nur in roher Weise zulässigen Anwendung des Gesetzes von Avogadro eine rohe Berechnung des Assoziationsfaktors herbeiführen[2]), die bei dem Mangel besserer Methoden zurzeit nicht ohne Bedeutung ist. Ebenso hat die von mir auf die Anwendung des Satzes von Avogadro begründete Methode zur Berechnung des einfachen Molekulargewichts[3]) trotz der rohen Voraussetzungen auch jetzt noch ihre Bedeutung. Namentlich gilt dies für Stoffe, welche in wäßriger Lösung sich befinden. Ich habe gezeigt, daß hier in verdünnter Lösung[4]) für die Nichtleiter das molekulare Lösungsvolumen gleich ist der Summe der Atomräume und einem molekularen Kovolumen, dessen Größe nur geringen Schwankungen unterworfen ist und bei gewöhnlicher Temperatur gleich etwa 12,4 ccm ist. Der Satz von Avogadro gilt hier jedenfalls wesentlich genauer als für homogene Flüssigkeiten, und die Gleichheit des molekularen Kovolumens ermöglicht eine einfache Methode der Molekulargewichtsbestimmung. Da das molekulare Kovolumen einer

1) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. l. c.
2) J. Traube, Raum der Atome p. 40.
3) l. c. p. 38.
4) l. c. p. 36.

homogenen nicht assoziierten Flüssigkeit meist von 25 ccm nicht sehr verschieden ist, in wäßriger Lösung gleich ca. 12,4 ccm beträgt, so folgt, daß auch die Kontraktion beim Lösen eines Grammmoleküls keine großen Schwankungen zeigt, und im Mittel gleich 25—12,4 ccm ist.

Es ist bemerkenswert, daß mit der Spaltung in Ionen pro Grammion eine etwa ebenso große Kontraktion [1]) verbunden ist.

Die Berechnung der molekularen Kovolumina fester Nichtleiter nach Kopps Methode [2]) führte zu Zahlen, welche meist nicht viel größer als halb so groß waren wie die molekularen Kovolumina homogener Flüssigkeiten. Indessen da bei manchen derartigen Verbindungen, beispielsweise der racemischen Traubensäure etc. die doppelte Molekulargröße außer Zweifel stand, hier aber zu einem doppelt so großen Kovolumen wie bei den anderen festen Verbindungen führte, so war die Annahme nicht zu kühn, daß allgemein die scheinbare Halbierung des Kovolumens beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand auf eine Verdoppelung des Molekulargewichts zurückzuführen wäre; eine Annahme, welche durch die Proportionalität [3]) der Volumenvergrößerung beim Übergange vom flüssigen in den festen Zustand mit abnehmendem Assoziationsgrade der Flüssigkeit gestützt wurde. Es ist dies die *erste* und *einzige* Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts *fester homogener* Stoffe.

Die Kovolumina fester Elemente [4]) nach van der Waals Gleichung haben sich als sehr klein erwiesen, besonders diejenigen der Metalle. Die mit Hilfe derselben berechneten inneren Drucke erwiesen sich danach als sehr groß, beispielsweise berechnete sich a/v^2 für Gold gleich 176 000 Atm., für Diamant gleich 5 458 000 Atm.

Diese Werte waren für die dem Gesetze von Dulong und Petit folgenden Elemente [5]) gerade dreimal so groß als die Werte $C(dt/dv)$, wenn C die Atomwärme und dv/dt

1) J. Traube, Raum der Atome p. 47.
2) J. Traube, Raum der Atome p. 35.
3) l. c. p. 34.
4) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. l. c. p. 414.
5) l. c. p. 416.

die Änderung des Volumens mit der Temperatur bezeichnet. Sie gingen bei den Metallen parallel den Härten und Elastizitätsmoduln.[1])

Daß van der Waals Gleichung auch auf den festen Zustand anwendbar war, wurde insbesondere dadurch erwiesen, daß mit Hilfe der gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten die Werte

$$\frac{1}{v-b}\frac{dv}{dt},$$

d. h. *die Änderung der Volumeneinheit des Kovolumens,* die *Ausdehnungskoeffizienten* des *Kovolumens* berechnet wurden.[2]) *Dieser Ausdehnungskoeffizient war* (abgesehen von den Halogenen) allgemein *sehr angenähert gleich* $^1/_{273}$. Wird daher einem festen Element Wärme zugeführt, so erfolgt keine Ausdehnung der Konstante b, sondern nur eine solche des Kovolumens $v - b$. *In dieser Abhängigkeit von der Temperatur liegt der wesentliche Unterschied der Volumengrößen*

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$$

und b einerseits, der Größe $v - b$ andrerseits. Zu denken geben schließlich die multiplen Beziehungen, welche für b und

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$$

im allgemeinen sowie für b und $v - b$ im besonderen für übereinstimmende Temperaturen, also für die drei Größen bestehen, welche nach dieser Theorie das Volumen zusammensetzen. Bedenkt man, daß es sich hier um das Materievolumen, und um den Raum des „gebundenen" und „freien Äthers" handelt, so möchte man glauben, daß die Volumenchemie berufen ist, über sehr wichtige fundamentale Fragen, welche das Wesen der Materie berühren, und voraussichtlich über noch zahlreiche nicht minder bedeutsame andere Fragen, wie über das Wesen der Affinität und Valenz, in entscheidendem Sinne mitzureden.

---

1) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. l. c. p. 420.
2) l. c. p. 414.

Von besonderer Bedeutung dürfte es sein, wenn es gelingen sollte, die neue Elektronenlehre mit der Volumentheorie in Beziehung zu setzen.

Es liegt hier ein überaus fruchtbares Feld vor, welches verdient, weit mehr beachtet zu werden, als dies bisher geschehen ist. Mir scheint, man braucht kein Prophet zu sein, um zu behaupten, daß eine eingehende experimentelle Bearbeitung dieses Gebietes, wie sie mir leider in meiner gegenwärtigen Stellung nicht möglich ist, so befruchtend auf die verschiedensten Gebiete der physikalischen Chemie einwirken würde, wie wohl kaum ein zweites Forschungsgebiet.

Charlottenburg, Techn. Hochschule.

(Eingegangen 17. September 1903).

---

54. Objektive Darstellung der Interferenz des polarisierten Lichtes.

Von **Ernst Mach** in Wien.

Bei Gelegenheit seiner mit Arago angestellen Versuche über Interferenz des polarisierten Lichtes erkannte Fresnel schon, daß das unpolarisierte („natürliche") Licht in zwei gegeneinander senkrechte linear polarisierte, nicht sichtbar interferierende („inkohärente") Komponenten gleicher Intensität sich zerlegen läßt. Aus dieser Tatsache *folgt* schon die Zerlegbarkeit des unpolarisierten Lichtes in zwei gleich intensive inkohärente entgegengesetzt zirkular, oder entgegengesetzt elliptisch polarisierte Komponenten. Doch wurde diese weitere Einsicht erst durch die Arbeiten von Stokes, Airy, Lippich und Verdet gewonnen, und sie geht auch aus der richtigen Interpretation der schönen von Stefan zum Beleg einer anderen Meinung über das unpolarisierte Licht ausgeführten Versuche hervor.

Wegen der fundamentalen Wichtigkeit der Fresnelschen Experimente habe ich seinerzeit mit meinem damaligen Assistenten Rosicky[1]) versucht, dieselben für den Unterricht in eine klare, übersichtliche, jede Täuschung ausschließende Form zu bringen. Bei Revision des Manuskriptes meiner Vorlesungen über Optik fiel mir ein Mangel dieser älteren Experimente auf, der darin besteht, daß sie sich nur zur subjektiven Einzelbeobachtung und nicht zur Projektion eignen. Es ist mir nun gelungen, zwei Versuchsformen zu finden, welche von diesem Mangel frei sind.[2])

1) E. Mach und W. Rosicky, Sitzungsber. d. k. Akademie der Wissensch. zu Wien 72. II. Abt. p. 197. 1875.

2) Ich mußte mich bei meinem Leiden, welches mir unmöglich macht, selbst zu experimentieren, darauf beschränken, den Plan der Versuche zu entwerfen. Mein ältester Sohn, Dr. med. Ludwig Mach, hat die Experimente im Detail sorgfältig ausgeführt, während ich die Aufstellung und die Ergebnisse kontrolliert habe.

Zur Spaltung des unpolarisierten Lichtes in linear polarisierte Komponenten verwende ich nicht Gips, dessen sich Fresnel bedient hat, und auch nicht Turmalin, der später oft benutzt worden ist, sondern, wegen seiner optischen Reinheit und Vollkommenheit, Quarz. Mit Turmalin vereinfachen sich zwar die Versuche, werden aber sehr lichtschwach und leicht sehr unrein. Eine planparallele, achsenparallele Quarzplatte von etwa 1 mm Dicke wird senkrecht zur Achse durchschnitten, das eine Stück wird in seiner Ebene um 90° gedreht und an das andere genau angefügt. Beide so nebeneinander liegende, durch eine scharfe Grenze getrennte Stücke werden zum Ausgleich der Unvollkommenheiten des Kristallschliffes zwischen gute Plangläser mit Canadabalsam eingekittet.

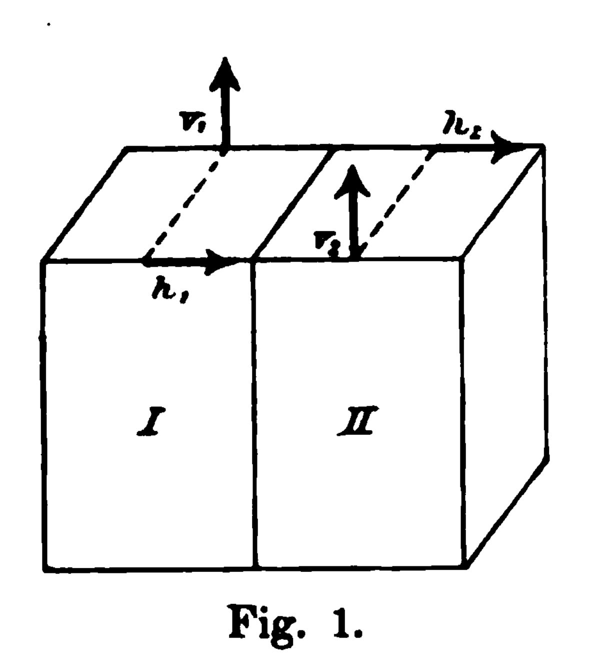


Fig. 1.

In Figur 1 bedeute *I* eine Quarzplatte mit vertikaler, *II* eine gleich dicke mit horizontaler Achse. Das unpolarisierte Licht, welches die Quarzplatten, vom Beschauer ausgehend, durchsetzt, wird in die vertikal polarisierten Komponenten v_1, v_2 und in die horizontal polarisierten Komponenten h_1, h_2 gespalten. In *I* wird h_1 ebensoviel verzögert als v_2 in *II*, wie dies die Zeichnung andeutet. Führt man nun die beiden interferierenden Bündel irgend eines Interferenzversuches durch je eine der Quarzplatten, so sieht man zunächst nur die Interferenz von v_1 und v_2, sowie jene von h_1 und h_2. Beide im allgemeinen verschiedene Interferenzbilder überdecken sich, ohne sich zu stören, und können durch ein vor die Lichtquelle oder vor den Schirm gesetztes Nicol getrennt und einzeln zur Beobachtung gebracht werden. An dieser Erscheinung wird nichts geändert, wenn man *ein* Nicol, dessen Polarisationsebene unter 45° gegen den Horizont steht, vor die Lichtquelle oder vor den Schirm setzt. Erst durch Einschaltung *eines* Nicols unter 45° zwischen Lichtquelle und Quarz werden sämtliche vier Bündel kohärent und gleich intensiv, und gelangen, durch ein *zweites* Nicol zwischen Quarz und Schirm auf eine Polarisationsebene reduziert, zur sichtbaren Interferenz. In diesem letz-

teren Falle ist die Interferenzerscheinung am einfachsten verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Quarz zwischen h_1 und v_2 *keinen* Gangunterschied setzt, ebensowenig zwischen v_1 und h_2. Dies gilt insbesondere bei parallel orientierten Nicols. Da aber nun alle vier Bündel kohärent sind, so macht sich der Gangunterschied zwischen v_1, h_2 und h_1, v_2 im Interferenzbilde bemerklich. Setzt man gekreuzte Nicols an die Stelle der parallelen, so tritt zwischen h_1 und v_2, ebenso zwischen v_1 und h_2 ein Phasenunterschied von einer halben Periodenlänge auf, der sich zu allen sonst gegebenen Gangunterschieden hinzufügt, und die Vertauschung aller Maxima und Minima bedingt. Dies vorausgeschickt, werden die folgenden Versuchsformen leicht verständlich sein.

1. Betrachten wir zuerst eine Versuchsform, bei welcher man große und intensive Projektionsbilder erzielt. Man leitet Sonnenlicht durch eine vertikale Spalte S unter nahe senkrechter Inzidenz auf eine etwa 5 cm dicke, an der Rückfläche versilberte Jaminsche Platte J_1, so daß nur eine geringe Trennung des an der Vorderfläche reflektierten Bündels I von dem an der Rückfläche reflektierten Bündel II eintritt. Beide Bündel fallen dann auf eine zweite gleiche und gleich orientierte Jaminsche Platte J_2. Das nun an der Vorderfläche von J_2 reflektierte Bündel II vereinigt sich mit dem hier an der Rückfläche reflektierten Bündel I, und beide geben *ineinander verlaufend* die bekannten Interferenzerscheinungen. Man läßt nun die beiden vereinigten Bündel I und II bei Abblendung aller übrigen Lichter auf eine achromatische Linse von etwa 1 m Brennweite fallen, und bildet durch dieselbe die Spalte S auf einem Schirm ab. Die Jaminschen Platten reguliert man so, daß das Spaltenbild von nicht zu breiten horizontalen

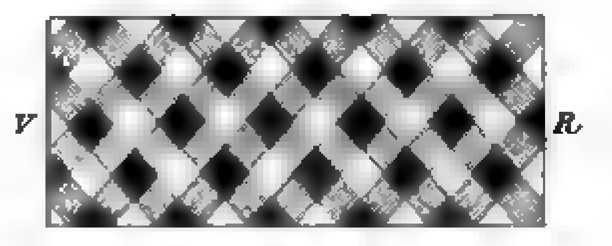


Fig. 2.

Interferenzstreifen *quer* durchzogen erscheint, wobei man den mittleren weißen Streifen, der dem Gangunterschied Null entspricht, die Länge der Spalte halbieren läßt. Ein Spektralprisma, hinter die Projektionslinse gesetzt, löst das Spaltenbild in ein horizontales Spektrum auf, dessen zur Dispersionsrichtung

nahe parallele Interferenzstreifen im Violett etwas konvergieren. Fügt man nun den Doppelquarz so ein, daß von den beiden von J_1 abgehenden Bündeln *je eines* durch *einen* Quarz passiert, so erhält man den überraschenden [1]) Anblick zweier schiefer, sich netzförmig im Spektrum durchkreuzender Streifensysteme (Fig. 2). Das eine gehört dem vertikal, das andere dem horizontal polarisierten Licht an, wie ein vor S gesetztes Nicol sofort zeigt. Bei Einfügung eines Kompensators, oder Drehung der Jaminschen Platten, verschieben sich beide Systeme in entgegengesetztem Sinne, wobei das eine System breiter, das andere schmäler wird. Setzt man *ein* Nicol vor S, ein *zweites* Nicol etwa vor die Projektionslinse unter 45°, so erscheint auf dem Schirm sofort nur *ein vertikales* Streifensystem, welches man als identisch mit jenem eines 1 mm dicken achsenparallelen, zwischen zwei Nicols gesetzten Quarzes erkennt. Dasselbe ist noch durchzogen von den nahe horizontalen Streifen, auf welche man den Jaminschen Apparat eingestellt hat (Fig. 3). Wechselt man zwischen Parallelstellung und Kreuzung der Nicols, so tauschen alle Maxima mit den Minimis ihre Plätze.

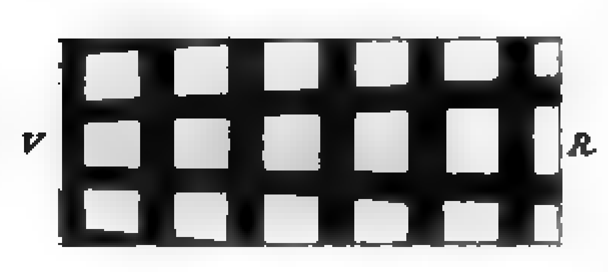


Fig. 3.

Die sich durchkreuzenden Streifensysteme versteht man durch folgende Überlegung. Der Phasenunterschied der interferierenden Lichter wächst im Spektralbilde in der horizontalen Dispersionsrichtung von Rot gegen Violett, insofern derselbe vom Quarz herrührt, hingegen z. B. in vertikaler Richtung aufwärts, insofern er durch die Jaminschen Platten bedingt ist.

1) Die Lehre von der Interferenz hätte ganz wohl eine hohe Entwickelung erreichen können, *ohne* die geringste Kenntnis der Doppelbrechung und Polarisation. Hätte nun irgend ein historischer Zufall, wie deren tatsächlich viele eingetreten sind, zu einer Anordnung ähnlich der im Text beschriebenen geführt, so hätte man unter sehr rätselhaften Umständen *zweierlei* Lichtarten im Quarz kennen gelernt, von denen jede für sich interferiert, welche aber aufeinander nicht reagieren. Die Entdeckung der Zirkularpolarisation hätte ebenfalls jener der linearen vorausgehen können. Es ist sehr lehrreich, sich die Folgen hiervon zu vergegenwärtigen.

Durch geometrische Zusammensetzung (Summation) ergeben sich schiefe Linien gleichen Phasenunterschiedes. Die Neigung ist aber für das vertikal und horizontal polarisierte Licht entgegensetzt, weil der durch die Quarze bedingte Phasenunterschied für die betreffenden Lichter von entgegengesetztem Zeichen ist.

Bewirkt man Kohärenz des vertikal und des horizontal polarisierten Lichtes, so denke man sich zunächst (Fig. 1) h_1 mit v_2 und v_1 mit h_2 kombiniert. Beide geben *nur* die Interferenz der Jaminschen Platten, welche letztere aber um eine halbe Schwingung alteriert wird, wenn man gekreuzte Nicols statt paralleler anwendet. Bei Kombination des gesamten Lichtes tritt nun erst der Einfluß des Gangunterschiedes im Quarz hervor, der bei Nicolkreuzung ebenfalls um eine halbe Schwingung alteriert wird. Hiermit sind alle Verhältnisse dieses Versuches klargelegt. Auch die quantitative Behandlung derselben unterliegt keiner Schwierigkeit.

2. Ich will nun noch ein zweites Verfahren beschreiben, welches den älteren Versuchsformen näher liegt. Dasselbe ist mit sehr bescheidenen Mitteln ausführbar und liefert kleinere Projektionsbilder, die aber einem engeren Kreis von Zuhörern noch recht gut demonstriert werden können. Selbstverständlich sind alle optischen Bilder Beugungsmaxima, so auch in dem zuvor behandelten Fall. Soll aber der jetzt zu beschreibende Versuch vollkommen verstanden werden, so sind immerhin einige vorausgeschickte Detailausführungen über Beugung, die hier natürlich wegbleiben können, unerläßlich. Darin besteht ein Mangel des Versuches, der auch den Fresnelschen Formen anhaftet.

Das Sonnenlicht passiert eine vertikale Spalte V, deren Länge durch eine unmittelbar folgende horizontale Spalte H beliebig beschränkt werden kann, und fällt dann auf das Objektiv O eines Fernrohres, dessen Okular ein scharfes reelles Bild von V und H auf einem matten, durchscheinenden Schirm von Glas oder Zelluloid entwirft. Setzt man ein feineres Rußgitter G[1]) mit vertikalen Stäben vor O, so erscheinen rechts

1) Nur ein Gitter mit undurchsichtigen Stäben ist zu dem Versuch verwendbar. Ein auf Glas radiertes Gitter liefert zu viel zerstreutes Licht.

und links zu beiden Seiten des Spaltbildes symmetrisch angeordnet die bekannten Spektren, welche das Violett dem Spaltenbilde zukehren. Bei genügender Abkürzung der Spalte *V* reduzieren sich diese Spektren auf schmale horizotale Streifen oder Linien, welche von innen und außen, mit Violett beginnend, zum äußersten Rot übergehen. Einschränkung der Höhe des Gitters durch eine vor dasselbe gesetzte horizontale Spalte *S* verbreitert diese Spektren wieder desto mehr, je enger *S* wird. Das Spektrum verwandelt sich in das *Beugungsbild* einer horizontalen Spalte, dessen Farbe in jeder Vertikalen homogen ist, während die Wellenlänge und dieser entsprechend die Bildbreite von innen nach außen zunimmt. Wir setzen nun den Doppelquarz so vor die horizonte Spalte *S*, daß die Grenze zwischen dem oberen, etwa horizontalachsigen, und dem unteren, vertikalachsigen Quarz die Mittellinie der Spalte *S* bildet, und daß das vertikal polarisierte Licht in der oberen, das horizontal polarisierte Licht in der unteren Spaltenhälfte gleich viel verzögert wird. Wie das Experiment und die Theorie der Beugung lehrt, wiederholen sich dann die sub 1 beschriebenen Erscheinungen mit geringen Modifikationen.[1]) Man erblickt die netzförmig sich durchkreuzenden beiden Streifensysteme, die man durch Anwendung *eines* Nicols vor *V*, *H* voneinander isolieren, durch einen Jaminschen Kompensator mit horizontaler Trennungslinie vor *S* in entgegengesetztem Sinne verschieben kann etc. Es verhält sich alles so, als ob *zwei* Spalten von der halben Breite von *S* unmittelbar nebeneinander lägen, und deren Beugungsbilder sich überdecken würden. Die schiefen Systeme sind durch die Interferenz der Lichter *beider* Spalten bedingt. Sie verschwinden sofort, wenn man die obere oder untere Hälfte von *S* mit einem undurchsichtigen Schirm deckt. Macht man aber durch Anwendung *zweier* paralleler Nicols unter 45° alle Lichter kohärent, und betrachtet zunächst das verzögerte Paar für sich, das beschleunigte Paar für sich, so hat man jetzt eine Spalte von der *ganzen* Breite, durch welche *gleichphasiges* Licht eindringt.

1) In der Tat können die schematischen Figuren 1 bis 3 auch zur Erläuterung dieses Versuches dienen. Man hat sich nur vorzustellen, daß die Spektren in diesem Falle am violetten Ende schmäler sind, und daß die Längsstreifen im Spektrum hier exakt gerade ausfallen müssen.

Nun müssen die symmetrischen längs der Spaltenlänge verlaufenden Minima den halben Abstand haben, wie zuvor. Es müssen also solche *neue* Minima auftreten. Bei Kreuzung der Nicols tauschen diese mit den Maximis ihren Platz. Außerdem bringt die Verzögerung des einen Lichterpaares gegen das andere die vertikalen, dem Quarz entsprechenden Querstreifen in den Beugungsspektren hervor, die beim Wechsel von Kreuzung und Parallelstellung der Nicols ebenfalls alternieren.

Es ist nicht nötig, die Zerlegbarkeit des unpolarisierten Lichtes in entgegengesetzt zirkular oder elliptisch polarisierte inkohärente Komponenten von gleicher Intensität besonders *experimentell* nachzuweisen. Will man aber solche Versuche ausführen, so unterliegt dies keiner Schwierigkeit, und man kann bei den hier beschriebenen Versuchsformen dieselben Mittel verwenden, welche in der eingangs erwähnten, von mir mit Rosicky publizierten Arbeit benutzt worden sind.

(Eingegangen 18. September 1903.)

---

55. Wirkung der anomalen Dispersion von Metalldämpfen.

Von **Hermann Ebert** in München.

Mit der Eigenschaft selektiver Absorption eines Mediums ist seine Fähigkeit, auf die dem Bereiche seiner maximalen Absorption benachbarten Strahlengebiete anomal dispergierend zu wirken, aufs engste verknüpft. Und zwar verteilt sich diese Wirkung ausnahmslos in *der* Weise, daß die nach dem *Rot zu* gelegenen Strahlenarten, also akustisch gesprochen, die tieferen Schwingungen *stärker*, die nach dem *Violett* folgenden Strahlen höherer Schwingungszahl aber *weniger abgelenkt* werden. Bei großer Dichte und Ausdehnung des anomal brechenden Mediums können diese Ablenkungen selbst in Spektralgebieten sich noch bemerklich machen, die weit von denen der Eigenschwingungen des Mediums selbst entfernt liegen. Dagegen erfahren Strahlen, die außerhalb dieser Gebiete liegen, keine Änderung ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit mehr.

Es konnte von vornherein erwartet werden, daß die Metalldämpfe, bei denen den scharfen Emissionslinien nach dem Kirchhoffschen Gesetze unter Umständen sehr ausgesprochene Absorptionsmaxima entsprechen, in hervorragender Weise diese Eigenschaft überall dort aufweisen würden, wo sie bei genügender Absorption zugleich als brechende Medien wirken. Diese Vermutung hat sich bestätigt.[1]) In der Tat kann bei Metalldämpfen die anomale Dispersion ihre Wirkung über sehr ausgedehnte, sich von den Metallabsorptionslinien nach beiden Seiten hin weit in das Spektrum erstreckende Bereiche hin geltend machen.[2]) Es tritt hier sogar der eigen-

1) Vgl. H. Ebert, Physikal. Zeitschr. **4**, p. 473—476. 1903.

2) Vgl. z. B. die Wirkung des Natriumdampfes bei R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. **69**. p. 157—171. 1901 und phys. Zeitschr. **3**. p. 230—233. 1902.

tümliche Fall ein, daß die brechende Kraft für die höheren dem Absorptionsgebiete unmittelbar benachbarten Lichtschwingungen kleiner als die des Vakuums ist, so daß *Brechungsexponenten kleiner als eins* erhalten werden, was mit den besonderen elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Medien zusammenhängen wird. So fand Becquerel[1]) bei Natriumdampf 1,0009 als Brechungsindex für die von D_1 nach dem Rot zu gelegenen Schwingungen, 0,99865 für die von D_2 nach dem Violett zu gelegenen Spektralbezirke. Diese Brechungsindizes beziehen sich auf heiße Flammengase als umgebendes Medium, denen Becquerel den Index 1,0001 gegenüber dem Vakuum zuschreibt. Die auf das Vakuum umgerechneten Brechungsexponenten sind demnach für Natriumdampf 1,0010 bez. 0,99875.

Wood, der mit viel dichterem Natriumdampfe arbeitete, findet[2]) 1,0024 bez, 0,9969 relativ zu heißem Wasserstoffgase, dessen Exponent wir ebenfalls zu 1,0001 annehmen können, so daß für Natriumdampf 1,0025 bez. 0,9979 in bezug auf den leeren Raum resultiert.

Ich selbst finde für Kaliumdampf, und zwar für dessen Absorptionslinie im Rot, 1,00176 bez. 0,99844 auf Vakuum bezogen. Die durch diese Zahlen zum Ausdruck gebrachten brechenden Kräfte sind ganz erhebliche; ist doch der Brechungsexponent für Luft z. B. nur 1,0003; die brechende Kraft ist daher für Kaliumdampf in der bei den Experimenten verwendeten Dichte ca. sechsmal, für Natriumdampf ca. achtmal größer als für Luft von Atmosphärendruck.

Es kann daher nicht wundernehmen, daß überall dort, wo sich Metalldämpfe außer durch ihre Absorption auch durch ihre lichtbrechende Kraft an dem Zustandekommen der Lichterscheinungen beteiligen, sich in dem resultierenden Spektrum eigentümliche, durch die Verteilung der Brechungsexponenten in der Umgebung der Metallinien bedingte Anomalien einstellen müssen. Ich möchte hier nur auf den Fall *eigentümlicher Helligkeitsverteilungen in dem Spektrum* hinweisen, die dadurch bedingt werden, daß das Licht einer ein kontinuierliches

---

1) H. Becquerel, Compt. rend. 126. I, 1. p. 145—151. 1899.
2) R. W. Wood, a. a. O. p. 166 oben.

Spektrum liefernden Strahlenquelle auf der einen Seite einer Metallabsorptionslinie durch die brechende Wirkung davor liegender Dampfschichten zu dem Beobachter hin abgelenkt

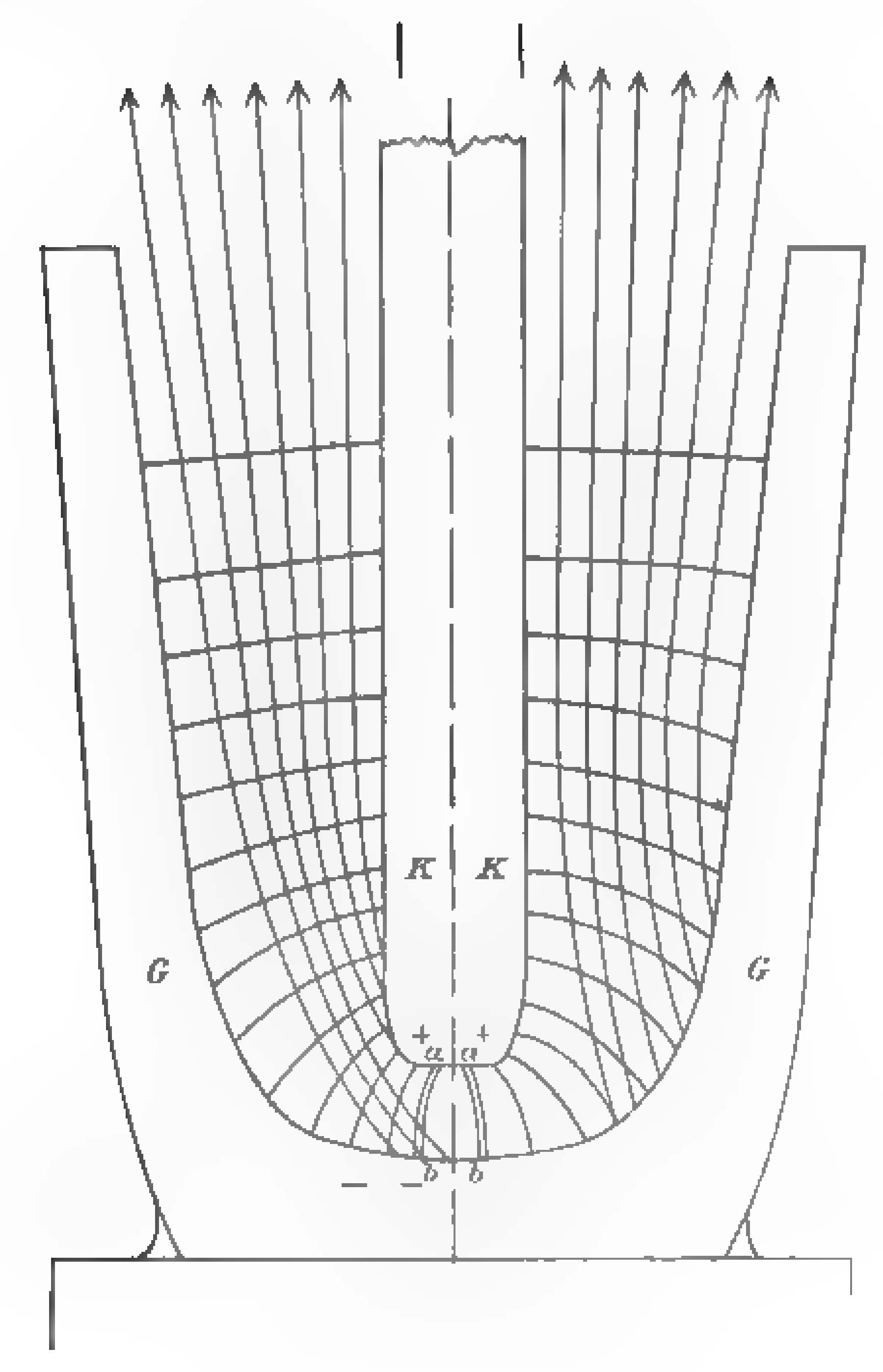


Fig. 1a. Fig. 1b.

wird, während die auf der entgegengesetzten Seite der Linie zu erwartenden Strahlenkomplexe ausbleiben, weil sie vermöge der Brechungen, die sie in den Dämpfen erfahren, den Apparat nicht erreichen. Wird z. B. ein hoher, etwa $^3/_4$ Liter fassender Graphittiegel *G G*, Fig. 1, wie er zu Schmelzelektrolysen ver-

wendet wird, gut leitend[1]) an den negativen Pol einer ausgiebigen Stromquelle angeschlossen und in diesen als Anode ein dicker Kohlestab *KK* eingeführt, so erhält man eine Heizvorrichtung, in der man sehr bequem Metalle verdampfen, und über einer weißglühenden Unterlage ziemlich regelmäßig geschichtete dichte Dampfmassen anhäufen kann. Hat man durch Berühren von Anode und Kathode den Bogen entzündet, und sind beide Elektroden genügend heiß geworden, so kann man das Metall einführen und dann mit der Spannung allmählich weit herabgehen (bis auf etwa 30 Volt bei 110 Ampères), ohne ein Abreißen des Bogens befürchten zu müssen; gerade in der Verwendung solch niedriger Spannungen liegt eine wesentliche Bedingung für ein ruhiges gleichmäßiges Verdampfen. Die Oxydation der aufsteigenden Metalldämpfe hält man durch Einführen von Kohlenoxyd (das man gleich im Tiegel selbst mit entwickeln kann) oder von Ammoniakgas nach Möglichkeit zurück. Bringt man dann einen schmalen ebenen Spiegel dicht neben der Anodenkohle genügend weit oberhalb des Tiegels an, von dem die vertikal emporsteigenden Strahlen nach der Seite durch eine Linse hindurch auf den Spalt eines Spektralapparates geworfen werden, so sieht man in diesem an den Linien des verdampfenden Metalles, namentlich an den leicht umkehrbaren, eine Erscheinung, wie sie unter anderem für die Spektra der „Neuen Sterne" charakteristisch ist: Neben den dunklen Absorptionslinien ist die Helligkeit des kontinuierlichen Hintergrundes nach dem *Rot* zu stark erhöht, die dunklen Absorptionslinien dagegen erscheinen nach dem *Violett* zu erheblich verbreitert. Wie diese Erscheinung durch die anomale Brechung in den Dampfschichten zustande kommt, möge Fig. 1 erläutern. In dieser stelle *aa*, *bb* den Voltabogen dar; um diesen legen sich die Dampfhüllen, die unten am Boden des Tiegels am dichtesten sind und deren Schichtung ungefähr durch den Verlauf der von *K* nach *G* auf beiden Seiten hinüberziehenden Querlinien zu charakterisieren sein dürfte. In diese Schichten ist links

1) Vgl. hierüber die Arbeit von W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss, Ann. d. Chemie 320. p. 231—269. 1901, namentlich p. 262 unten.

in Fig. 1a, der Verlauf jener Strahlen eingezeichnet, für welche der Brechungsexponent größer als eins ist und mit zunehmender Dampfdichte wächst; für diese Strahlen werden die tieferen Schichten daher *auch optisch* immer dichter; denken wir uns Lichtstrahlen senkrecht von oben hereinfallend, so werden diese überall den Einfallsloten zu gebrochen; nach dem Prinzip der Umkehrbarkeit der Lichtwege nehmen sie den gleichen Verlauf wie die von ihren Auftreffpunkten ausgehenden und aus dem Gefäße nach oben hin austretenden Strahlen, welche in der Figur gezeichnet sind. Diese Strahlen bringen hiernach das von dem heißen Kohleende und dem Tiegelboden ausgehende Licht in den Spektralapparat; die ihnen entsprechenden Teile des kontinuierlichen Spektrums müssen heller erscheinen als die entfernteren Spektralteile, für welche dieses Umbiegen der Strahlen in der Tiefe nach den Oberflächenpartien maximaler Emission zu nicht stattfindet; die Helligkeit im Spektrum muß vom Rot her gegen die Absorptionslinie etwa in *der* Art ansteigen, wie die Dispersionskurve daselbst anwächst, vgl. Fig. 2, welche die Helligkeitsverteilung im Spektrum an der Stelle einer Metallabsorptionslinie *A* darstellt, welche beispielsweise in dem Teile des Spektrums gelegen gedacht ist, in welchem die Emissionskurve der glühenden festen oder geschmolzenen Körper im gleichmäßigen Sinken begriffen ist. Ein helles, gegen das Gebiet *A* der maximalen Absorption allmählich immer intensiveres Band erscheint dem kontinuierlichen Spektrum aufgelagert. Ganz anders verhält sich die Helligkeitsverteilung für die von der Absorptionslinie *A* nach dem Violett zu gelegenen Strahlen, für welche der Brechungsindex in den Metalldampfhüllen < 1 ist und sich von Schicht zu Schicht nach unten hin immer mehr von der Einheit entfernt. Für diese Strahlen zeigt Fig. 1b den Verlauf; sie bringen also nach oben nur das von den viel kühleren Tiegelwänden emittierte Licht, die ihnen entsprechenden Spektralgebiete müssen daher viel dunkler erscheinen als die entfernteren Teile, für deren Wellenlängen die Brechungsanomalie nicht mehr besteht. Das Absorptionsgebiet *A*, Fig. 2 erscheint also nach dieser Seite hin fortgesetzt, die Absorptionslinie nach dem Violett zu stark verbreitert. Über dem Spektrum scheint hier also ein dunkler Schatten zu

lagern von viel größerer Ausdehnung, als ihn die Absorption jemals allein hervorbringen könnte.

Die hellste Kante des hellen Bandes liegt fast am normalen Linienorte; die Mitte des dunklen Bandes ist stark nach dem Violett zu verschoben; gegen dasselbe setzt die helle Linie scharf ab, während nach außen hin sich sowohl helle wie dunkle Linien ganz allmählich in die helle Umgebung hinein verlieren.

Freilich wird die Schichtung der Dampfmassen in dem Tiegel nicht immer eine so regelmäßige sein, wie es in Fig. 1

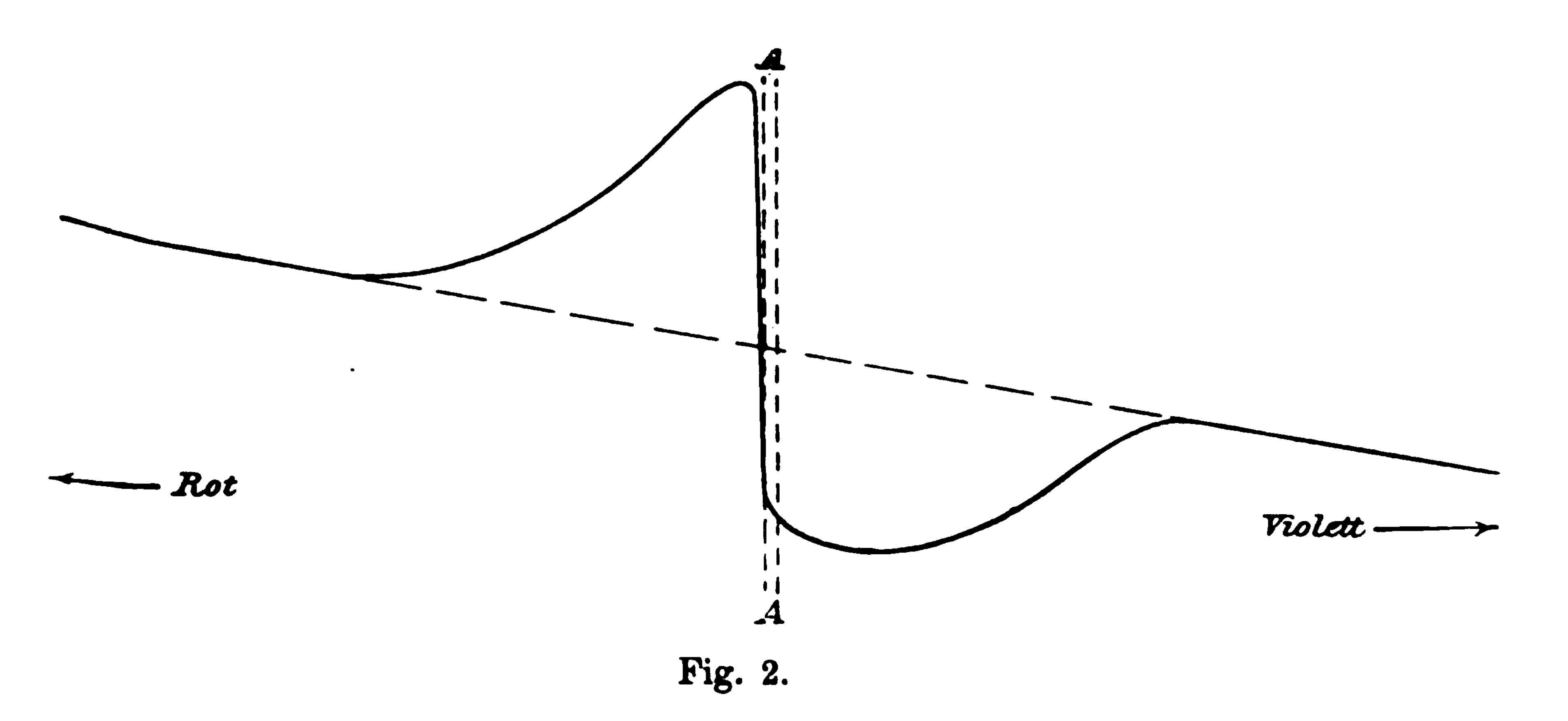


Fig. 2.

angenommen ist. Demzufolge ist das Bild im Spektrum an den einzelnen Linien ein fortwährend wechselndes; es kehrt aber immer wieder zu dem geschilderten Typus zurück. Bei völlig ruhig brennendem Bogen ist der Charakter der Linienverdoppelung, Verschiebung und Helligkeitsverteilung immer der gleiche; die einzelnen Erscheinungen unterscheiden sich nur dem Grade ihrer Ausbildung nach. Bei photographischer Aufnahme würden sich aber sehr verschiedenwertige Bilder übereinander lagern.

Die geschilderte Anordnung[1]) eignet sich auch sehr gut

1) Auf dieselbe bezieht sich die Anmerkung in meinem Aufsatze in der Physikal. Zeitschr. 4. p. 473. 1903, in dem ich für die anomale Dispersion als einer allgemeinen Eigenschaft aller Metalldämpfe eintrat.

dazu, um sich von der Existenz der anomalen Dispersion der Metalldämpfe überhaupt zu überzeugen in Fällen, in denen die Anordnung der gekreuzten Spektra zunächst noch unübersteigliche Hindernisse bereitet. Letztere verdient natürlich überall dort den Vorzug, wo es sich um *Messungen* der brechenden Kräfte von Metalldämpfen handelt.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 19. September 1903.)

56. Elektrostatische, magnetische und hydrodynamische Grenzflächenbedingungen.

Von **V. Bjerknes** in Stockholm.

---

1. An der Grenzfläche von zwei Medien verschiedener elektrischer beziehungsweise magnetischer Polarisierbarkeit tritt bekanntlich eine charakteristische Brechung der Kraftlinien ein. Dieser Brechung liegt das folgende einfache Verhalten der Vektorgrößen des elektrischen oder des magnetischen Feldes zugrunde:

Die Feldintensität geht mit stetiger Tangentialkomponente, die Polarisation (Induktion) mit stetiger Normalkomponente durch die Grenzfläche hindurch.

Aus diesem Gesetze schließt man gleich auf die Unstetigkeit der Normalkomponente der Feldintensität und der Tangentialkomponente der Polarisation, und man wird auf das bekannte Brechungsgesetz

$$\text{(a)} \qquad \frac{\operatorname{tg}\theta}{\operatorname{tg}\Theta} = \frac{k}{K},$$

geführt, wo k und K die Polarisierbarkeiten der betreffenden Medien, θ und Θ die Winkel sind, welche die Tangenten der Kraftlinie mit der Normalen der Grenzfläche bilden.

2. In dem hydrodynamischen Bilde der elektrostatischen oder der magnetischen Erscheinungen, welches aus den Untersuchungen meines verstorbenen Vaters, C. A. Bjerknes, hervorgegangen ist, entspricht „hydrodynamische Feldintensität“ (d. h. das Produkt von Geschwindigkeit und Dichte) dem gleichbenannten elektrischen und magnetischen Vektor, die Geschwindigkeit entspricht der Polarisation, und die reziproke Dichte oder die „Beweglichkeit“ der Flüssigkeit spielt dieselbe Rolle, wie die elektrische oder magnetische Polarisierbarkeit des Mediums.[1])

---

1) V. Bjerknes: Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte nach C. A. Bjerknes' Theorie. 2. p. 237. Leipzig 1902.

Dieses Bild ist jedoch bis jetzt nur für den Fall ausgearbeitet, daß die Körper Kugelform haben. Dabei ist der Nachweis, daß sich die hydrodynamischen Vektorgrößen an einer Grenzfläche wie die elektrischen oder magnetischen verhalten, nur für den Fall geführt, das die Grenzfläche Kugelform hat, und daß der äußere Strom ein einfacher Parallelstrom ist. Wer sich aber die charakteristische Übereinstimmung der betreffenden hydrodynamischen Stromfelder mit den entsprechenden elektrischen oder magnetischen Kraftfeldern vergegenwärtigt[1], und diese Übereinstimmung als ein Glied in der merkwürdigen Reihe von Übereinstimmungen zwischen hydrodynamischen und elektrisch-magnetischen Erscheinungen sieht, wird jedoch hinter dem partikulären Resultate über Kugeln Prinzipien großer Allgemeinheit vermuten. Die Aufsuchung dieser Prinzipien erfordert aber die Entwickelung ganz anderer Untersuchungsmethoden als die, durch welche C. A. Bjerknes seine Resultate gefunden hat, und welche in der expliziten Lösung partikulärer Probleme bestand. Auf diese allgemeinen Untersuchungsmethoden, und auf die Resultate, die man durch sie erreicht, werde ich bei späteren Gelegenheiten ausführlich zurückkommen. Als erste Andeutung über ihre Art, sowie über die Resultate, welche sie geben, werde ich die folgenden Bemerkungen über das Verhalten der hydrodynamischen Vektorgrößen an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten verschiedener Dichte und also verschiedener „Beweglichkeit“ machen. Wie ich hinzufügen will, kann jedoch die Frage hier nicht vollständig erledigt werden, da dieses zur Lösung der Aufgabe über die hydrodynamische Analogie in ihrer vollen Allgemeinheit führen würde.

3. Ich bemerke zunächst, daß das Verhalten der Normalkomponenten der hydrodynamischen Vektorgrößen schon durch die ersten Prinzipien der Hydrodynamik gegeben ist. Wenn man die Bedingung der Kontinuität festhält, so geht die Normalkomponente der Geschwindigkeit durch jede Grenzfläche stetig hindurch. Die Normalkomponente der Geschwindigkeit verhält sich also genau wie die Normalkomponente der Polarisation, ein Prinzip, welches schon längst vielfach benutzt

1) V. Bjerknes, l. c. Fig. 56—60. p. 256—270.

worden ist bei dem beiläufigen Vergleich elektrischer oder magnetischer Felder mit hydrodynamischen Stromfeldern.

Aus der Kontinuität der Normalkomponente der Geschwindigkeit folgt gleich die Diskontinuität der Normalkomponente der Feldintensität. Die Normalkomponenten dieses Vektors werden sich direkt wie die Dichtigkeiten und also umgekehrt wie die Beweglichkeiten der Flüssigkeiten auf den beiden Seiten der Grenzfläche verhalten.

4. Die Hauptfrage wird das Verhalten der Tangentialkomponenten der hydrodynamischen Vektorgrößen betreffen, und zu der Beantwortung derselben muß man auf die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen zurückgreifen.

Es sei u mit den Komponenten u_x, u_y, u_z die Geschwindigkeit der Flüssigkeit auf der einen, U mit den Komponenten U_x, U_y, U_z auf der anderen Seite der Grenzfläche, weiter p und q Druck und Dichtigkeit auf der ersten, P und Q auf der zweiten Seite. Ich lege das Koordinatensystem so, daß die xy-Ebene die Grenzfläche berührt und betrachte die Bewegungskomponenten längs x, welche zwei einander gegenüberliegende Punkte der zwei Flüssigkeiten haben. Für die Bewegung des einen Punktes hat man dann

$$q \frac{d u_x}{d t} = - \frac{\partial p}{\partial x},$$

und für die Bewegung des anderen

$$Q \frac{d U_x}{d t} = - \frac{\partial P}{\partial x}.$$

Jetzt muß nach dem Prinzipe von der gleichen Wirkung und Gegenwirkung der Druck beiderseits der Grenzfläche gleich groß sein:

$$P = p.$$

Da dieses in allen Punkten der Grenzfläche gilt, können wir nach der zu der Grenzfläche tangentiellen Richtung x differenzieren

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial x}$$

und wenn wir dieses in den obigen Bewegungsgleichungen benutzen, so ergibt sich

$$Q \frac{d U_x}{d t} = q \frac{d u_x}{d t}. \tag{a}$$

Eine ganz ähnliche Gleichung erhält man für die y-Achse, und das hydrodynamische Prinzip für die Bewegung tangentiell zu der Grenzfläche wird das folgende:

Das Produkt von Dichte und Beschleunigung geht mit stetiger Tangentialkomponente durch die Grenzfläche hindurch.

5. Aus diesem dynamischen Gesetze darf man nicht gleich schließen, daß auch das Produkt von Dichte und Geschwindigkeit, d. h. die hydrodynamische Feldintensität mit stetiger Tangentialkomponente hindurchgeht. Da nämlich die Punkte, welche einander zu einer beliebigen Zeit gegenüberliegen, immer verschiedene Beschleunigungen haben, werden sie nicht einander gegenüber bleiben. Um die Untersuchung des Verhaltens der hydrodynamischen Feldintensität an der Grenzfläche vollständig zu erledigen, muß man also notwendig auf den Wechsel der Partikelchen Rücksicht nehmen, und diese Berücksichtigung führt in der Tat zu der Aufnahme der Frage von der hydrodynamischen Analogie in ihrer vollen Ausdehnung. Ich teile jedoch das folgende Resultat mit, welches ich bei einer späteren Gelegenheit beweisen werde:

Wenn man als eine Partialbewegung für sich diejenige ausscheidet, welche als das Resultat der Wirkung der hydrodynamischen Fernkräfte oder beliebiger fremder Kräfte angesehen werden kann, so wird die zurückbleibende Bewegung eine solche sein, bei der die hydrodynamische Feldintensität mit stetiger Tangentialkomponente durch die Grenzfläche hindurchgeht.

6. Wenn man aber auf die Erledigung der Frage in voller Allgemeinheit verzichtet, so lassen sich leicht besondere Fälle angeben, wo sich die Antwort ganz von selbst ergibt.

Der wichtigste Fall dieser Art ist der, wo die Flüssigkeitsbewegung schwingender Natur ist, so daß die einzelnen Flüssigkeitspartikelchen periodische Bewegungen mit kleinen Amplituden um feste Mittellagen ausführen. Wenn nämlich die Schwingungsamplituden hinlänglich klein sind, so kann man, von unendlich kleinen Größen absehend, die einander einmal gegenüberliegenden Punkte als immer einander gegenüberliegend betrachten. Wenn man dann die Gleichung 4, (a) unter Benutzung der Anfangsbedingungen $t = 0$, $u_x = 0$, $U_x = 0$ integriert, so ergibt sich

(a) $$q u_x = Q U_x.$$

Eine ähnliche Gleichung findet man für die y-Achse und es ergibt sich also, daß bei dieser besonderen Bewegungsform die hydrodynamische Feldintensität mit stetiger Tangentialkomponente durch die Grenzfläche hindurchgeht. Wir kommen mit anderen Worten auf das folgende Resultat:

Im Falle schwingender Bewegungen verhalten sich die hydrodynamischen Vektorgrößen an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten genau wie die elektrischen oder magnetischen Vektorgrößen an der Grenzfläche zweier elektrischer oder magnetischer Medien. Die Stromlinien werden an der Grenzfläche der zwei Flüssigkeiten nach dem Gesetz 1, (a) gebrochen, wenn man unter k und K die Beweglichkeiten der zwei Flüssigkeiten versteht.

Stellt man sich aber die ergänzende Frage, unter welchen dynamischen Bedingungen die vorausgesetzte Bewegung schwingender Natur möglich ist, so kommt man wieder auf die allgemeine Aufgabe zurück, deren Erledigung auch die vollständige Bestimmung der hydrodynamischen Fernkräfte voraussetzt.

(Eingegangen 21. September 1908.)

---

57. Über den Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure-Wassermischungen.

Von **Leo Grunmach** in Berlin.

Die im folgenden mitzuteilende Untersuchung wurde angeregt durch die Diskussion, welche sich an meinen auf der vorjährigen Naturforscher-Versammlung zu Karlsbad gehaltenen Vortrag „Neue experimentelle Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messung der Wellenlänge der auf ihnen erzeugten Kapillarwellen“ knüpfte.[1]) Hr. Planck stellte die Frage, welchen Einfluß die Zähigkeit einer Flüssigkeit auf die Wellenlänge und auf die Oberflächenspannung habe, insbesondere, wie sich die Oberflächenspannungen zweier Flüssigkeiten verhalten, welche dieselbe Dichte und dieselbe Schwingungszahl, aber verschiedene Zähigkeit besitzen.

In der Kelvinschen Formel

$$\alpha = \frac{1}{2\pi g} n^2 \lambda^3 \sigma - \frac{\lambda^2 \sigma}{4\pi^2},$$

welche die Oberflächenspannung α in Funktion der Schwingungszahl n, der Wellenlänge λ, der Dichte σ und der Erdbeschleunigung g darstellt, ist die Reibung zwar nicht enthalten, nach der Theorie müßte aber die zähere Flüssigkeit eine kleinere Wellenlänge liefern, da infolge der größeren Reibung, bei bestimmter, durch die erregende Stimmgabel gegebener Schwingungszahl, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und also die Wellenlänge verringert wird.

Direkte Versuche über den Einfluß der Zähigkeit auf die Größe der Oberflächenspannung hatte ich bisher nicht angestellt, wohl aber hatte ich bei meinen Versuchen an wässerigen Zuckerlösungen, sowie an Schwefelsäure- und Glycerin-Wassermischungen gefunden, daß das Entstehen und Fortbestehen der Kapillarwellen durch die Zähigkeit stark beeinflußt wird,

1) L. Grunmach, Physik. Zeitschr. 4. p. 31. 1902. Vgl. ferner L. Grunmach, Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Aichungskommission 3. p. 101—198. 1902; Ann. d. Phys. 4. p. 1263. 1902; Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 4. p. 279. 1902.

daß die erregten Kapillarwellen um so stärker gedämpft und um so schneller vernichtet werden, je zäher die Flüssigkeit ist, und weiter, daß je zäher die Flüssigkeit ist, die erregende Stimmgabel um so größere Dimensionen und um so kleinere Schwingungszahl (tieferen Ton) besitzen muß, um durch ihre Schwingungen auf der Flüssigkeit sicher meßbare Kapillarwellen erzeugen zu können. Auf stark konzentrierten Glycerin-Wassermischungen, z. B. auf einer Mischung von 60 Proz. Glycerin und 40 Proz. Wasser, konnten mit einer Stimmgabel von 253 Schwingungen in der Sekunde Kapillarwellen überhaupt nicht mehr erzeugt werden, dies gelang erst bei Anwendung einer Königschen Stimmgabel von 192 Schwingungen, und bei 86 proz. Glycerin-Wassermischung erst mit einer solchen von 128 Schwingungen. Es wäre von großem wissenschaftlichen wie praktischen Interesse, diese Verhältnisse quantitativ genauer zu untersuchen, also festzustellen, welche Tonhöhe eine Stimmgabel haben müßte, um auf einer Flüssigkeit von gegebener Zähigkeit Kapillarwellen noch sicher erregen zu können, weil man auf diesem Wege zu einer strengeren Definition und zu einem schärferen Maß für die Zähigkeit und so vielleicht zu einer praktisch wichtigen Zähigkeitsskala gelangen könnte, etwa die Flüssigkeiten derart nach dem Grade ihrer Zähigkeit zu ordnen, als sie durch Normalstimmgabeln bestimmter Tonhöhe zu Kapillarwellen erregt werden können.

Die vorhin erwähnte Fragestellung von Hrn. Planck ist insofern nicht genügend bestimmt, als zwei Flüssigkeiten, welche gleiche Dichte und gleiche Schwingungszahl, aber verschiedene Zähigkeit besitzen, im allgemeinen ihrer Natur nach verschieden sein werden. Wenn sich daher für zwei solche Flüssigkeiten verschiedene Oberflächenspannungen ergeben sollten, so brauchte die Verschiedenheit der Oberflächenspannung durchaus nicht eine Folge der verschiedenen Zähigkeit zu sein, sondern würde in erster Linie schon in der Verschiedenheit der Natur der beiden Flüssigkeiten begründet sein. Zur Lösung der angeregten Frage dürften daher nicht heterogene Flüssigkeiten zur vergleichenden Untersuchung gewählt werden, sondern in qualitativer Hinsicht gleiche Flüssigkeiten in Zuständen, in denen die Zähigkeit gewissermaßen als einzige Variable aufgefaßt werden könnte.

Besonders geeignet für diesen Zweck schienen mir nun Essigsäure-Wassermischungen zu sein, welche bekanntlich ein merkwürdiges anormales Verhalten zwischen Konzentration und Dichte zeigen. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfänglich eine Kontraktion statt, die Dichte der Mischung nimmt deshalb anfänglich bei Zusatz von Wasser beständig zu, erreicht ihr Maximum bei einer Mischung von etwa 78 Proz. $C_2H_4O_2$, bei welcher ihre Zusammensetzung dem Hydrate

$$C_2H_4O_2 + H_2O\ (= CH_3 . C(OH)_3)$$

entspricht, um dann bei weiterer Verdünnung wieder beständig abzunehmen, und zwar beträgt nach den Versuchen von A. C. Oudemans[1]) der Wert der Dichte'

$\sigma_{15/4}$	für	100 proz.	Essigsäure	1,0553
„	„	78 „	„	1,0748
„	„	0 „	„	0,9992.

Zwischen den Dichten 1,0553 und 1,0748 entsprechen demnach je einem und demselben Dichtewerte stets zwei verschiedene Werte des Prozentgehalts an Essigsäure, z. B.

der Dichte 1,0553 die beiden Werte 100 Proz. und 43,1 Proz.,
„ 1,0607 „ „ 97,9 „ „ 49 „ ,

und so bieten sich unserer Untersuchung je zwei ihrer Natur nach gleichartige Flüssigkeiten von gleicher Dichte und gleicher Schwingungszahl, aber verschiedener Zähigkeit dar, da die Zähigkeit verschieden ist bei verschiedenem Prozentgehalte an Essigsäure.

Demgemäß wurden je zwei bezüglich ihres Prozentgehalts an Essigsäure möglichst weit auseinanderliegende, derselben Dichte entsprechende Mischungen, deren Zähigkeitsverhältnis andererseits bestimmt worden war, ausgewählt und deren Oberflächenspannungen nach der Kapillarwellenmethode bestimmt.

Die Mischungen waren in großen Mengen aus reinster Essigsäure und reinem destillierten Wasser hergestellt worden von Hrn. Dr. E. Fischer, welcher auch die Dichtebestimmungen, sowie die Bestimmungen des Gehalts an Essigsäure auf chemischem Wege auszuführen die Gefälligkeit hatte. Der

1) A. C. Oudemans, Das spezifische Gewicht der Essigsäure p. 46. Bonn 1866.

benutzte Eisessig war in der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum dargestellt worden, sein Gehalt an Essigsäure betrug 99,7 Proz.; er war noch besonders von Hrn. Fischer bezüglich seiner Reinheit geprüft worden mit dem Ergebnis, daß er weder Chlor noch Schwefelsäure enthielt, und daß in ihm weder eine Spur von Metallen, noch von empyreumatischen Stoffen, noch von freien Mineralsäuren oder von festen organischen Säuren nachgewiesen werden konnte.

Die quantitativen Bestimmungen wurden ausgeführt durch Titrirung mit einer Genauigkeit der chemischen Analyse von etwa $\pm$ 0,1 Proz., die Dichtebestimmungen mittels des Pyknometers mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,0002.

Der Untersuchung unterworfen wurden nun zunächst folgende Paare korrespondierender Lösungen, welche bezüglich ihrer Konzentration und Dichte vor und nach Ausführung der Messungen ihrer Oberflächenspannungen titriert und pyknometrisch bestimmt wurden:

97,5 proz. Lösung mit der Dichte $\sigma_{18/4}$ = 1,0616 }
50,22 „ „ „ „ „ „ = 1,0616 }
87,6 „ „ „ „ „ „ = 1,0728 }
67,8 „ „ „ „ „ „ = 1,0725 },

sowie die dem Kontraktionsmaximum entsprechende Lösung von

78,03 Proz. mit der Dichte $\sigma_{18/4}$ = 1,0748.

Es mag besonders hervorgehoben werden, daß bei den Lösungen während der ganzen, ziemlich langen Dauer der Kapillaritätsmessungen Dichteänderungen infolge von Verdunstung oder von Absorption des Wasserdampfes der Luft nicht wahrgenommen wurden. Für die Dichte der 97,5 proz. Lösung ergab sich z. B. nach Beendigung der Kapillaritätsmessungen, welche etwa drei Wochen lang dauerten, der Wert 1,0615, welcher genau mit dem vor Beginn der Messungen bestimmten Werte (1,0616) übereinstimmte; ebenso fielen für die anderen Lösungen die Abweichungen der Dichtebestimmungen vor und nach Ausführung der Kapillaritätsmessungen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Dichtebestimmungen selbst. Eine solche Konstanz der Dichte während eines längeren Zeitintervalls bei wechselndem Feuchtigkeitsgehalt der Luft habe ich bei anderen Lösungen bisher niemals beobachtet.

Bezüglich der Versuchsanordnung, der Einrichtung der

einzelnen Apparate, besonders des zur Wellenlängenmessung der Kapillarwellen dienenden Mikrometermikroskops, sowie des Doppeltrichterapparats, welcher es ermöglicht, in jedem Zeitmoment eine reine, frische Flüssigkeitsoberfläche zur Bestimmung der Kapillaritätskonstante herzustellen und bei beständig sich erneuernder Oberfläche die Beobachtungen auszuführen, gestatte ich mir, auf meine früheren Publikationen [1]) über diesen Gegenstand hinzuweisen.

Von jeder der fünf untersuchten Lösungen wurden je sechs unabhängige Beobachtungsreihen, deren jede wieder aus zehn gut untereinander übereinstimmenden Einzelbeobachtungen bestand, ausgeführt. Sie werden in extenso an anderer Stelle mitgeteilt werden. Hier sollen nur die erhaltenen Mittelwerte ihre Berücksichtigung finden. Unter Annahme des bei meinen früheren Untersuchungen [2]) für die Oberflächenspannung des reinen destillierten Wassers gefundenen Wertes 0,0767 g/cm bei 19,1° C. erhält man dann folgende tabellarische Zusammenstellung der spezifischen Kohäsionen und der Oberflächenspannungen für die nach wachsendem Prozentgehalt an Essigsäure geordneten Essigsäure-Wassermischungen:

Prozentgehalt an Essigsäure ($C_2H_4O_2$)	Dichte $\sigma_{15/4}$	Halbe spezif. Kohäsion $\frac{\alpha}{\sigma}$ cm²	Oberflächenspannung α g/cm	Temperatur in °C.
0	0,9991	0,0768	0,0767	19,1
50,22	1,0616	0,0357	0,0379	19,4
67,8	1,0725	$0{,}0321_5$	0,0345	18,6
78,03	1,0748	0,0288	$0{,}0309_6$	17,0
87,6	1,0728	$0{,}0275_4$	$0{,}0295_5$	19,0
97,5	1,0616	0,0255	$0{,}0270_4$	19,5

In Fig. 1 sind die Kapillarkonstanten in Abhängigkeit vom Prozentgehalt an Essigsäure graphisch dargestellt, und zwar geben die Abscissen den Prozentgehalt an Essigsäure, die Ordinaten I und II die Oberflächenspannungen und die spezifischen

1) L. Grunmach l. c.

2) L. Grunmach, Wissensch. Abhandl. d. Kais. Normal-Aichungskommission 3. p. 152. 1902.

Kohäsionen, reduziert auf die Temperatur + 20° C., unter Annahme der Werte — 0,00015, bez. — 0,00008 für die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Kohäsion, bez. der Oberflächenspannung der Essigsäure.[1]) Man sieht aus der Tabelle und aus den Kurven, *daß die Oberflächenspannungen ebenso wie die spezifischen Kohäsionen mit steigendem Prozentgehalt an Essigsäure beständig abnehmen*, und daß von zwei Essigsäure-Wassermischungen, welche *gleiche Dichte*, aber *verschiedenen Prozentgehalt* an Essigsäure besitzen, diejenige mit *höherem* Prozentgehalt die *kleinere Oberflächenspannung und kleinere spezifische Kohäsion* besitzt. In der Nähe des Kontraktionsmaximums findet plötzlich eine kleine Senkung der Kurve statt.

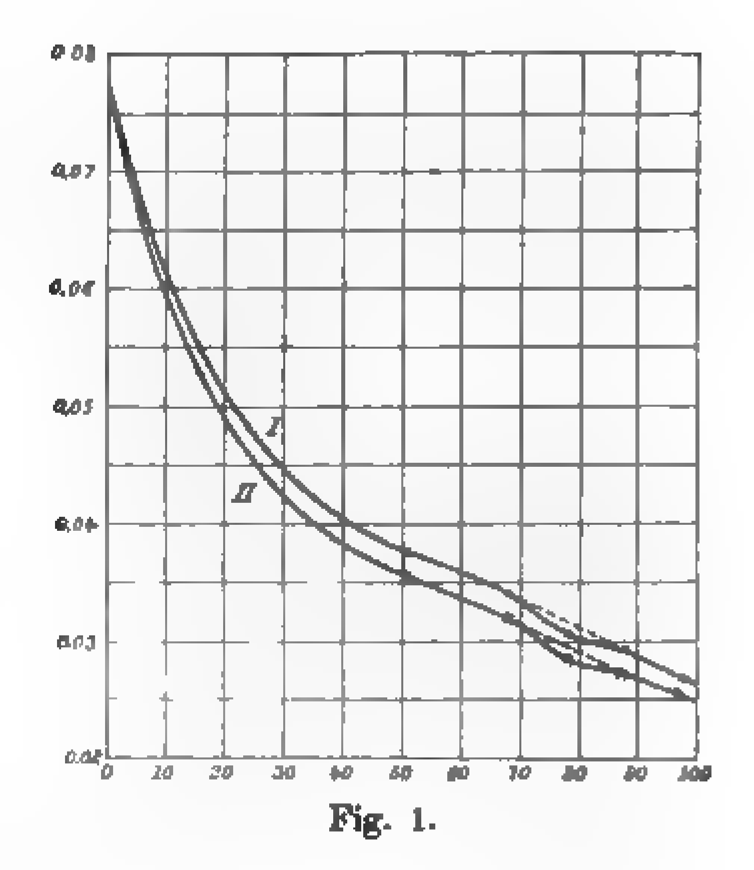


Fig. 1.

Es fragt sich nun, in welchem Zusammenhange *Zähigkeit* und *Konzentration* der Essigsäure-Wassermischungen zueinander stehen. Würde mit wachsendem Prozentgehalt an Essigsäure auch die Zähigkeit der Mischung beständig zunehmen, so würden wir aus den Versuchen schließen können, daß in der zäheren von zwei Mischungen gleicher Dichte und gleicher Schwingungszahl die Wellenlänge der Kapillarwellen und folglich auch spezifische Kohäsion und Oberflächenspannung eine geringere sein müßte. Dies würde der durch die Theorie begründeten Auffassung entsprechen, daß in der zäheren Flüssigkeit infolge ihrer größeren inneren Reibung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und demgemäß, da die Schwingungszahl durch die erregende Stimmgabel gegeben ist, auch Wellenlänge und Kapillarkonstante verkleinert würde.

1) Rob. Schiff, Degli equivalenti capillari dei corpi simplici. p. 16. 1884. Gazetta chemica Italia 14. p. 368. 1884.

Solch einfacher Zusammenhang zwischen Konzentration und Zähigkeit besteht indessen nicht bei den Essigsäure-Wassermischungen, wohl allgemein nicht bei Mischungen, welche ein scharf ausgeprägtes Kontraktionsmaximum zeigen. Rudberg[1]) hat wohl zuerst die Vermutung ausgesprochen, daß Flüssigkeiten, welche ein Kontraktionsmaximum zeigen, auch ein Zähigkeitsmaximum besitzen, welches in inniger Beziehung zu jenem steht, eine Vermutung, deren Richtigkeit später für Alkohol-Wassermischungen ihre experimentelle Bestätigung gefunden hat durch Poiseuille[2]), indem er mittels der Methode des Ausfließens durch Kapillarröhren nachwies, daß der Mischung $C_2H_6O + 3H_2O$ ein Maximum der Ausflußzeit, d. h. ein Maximum der Zähigkeit entspricht, ferner durch Graham[3]), welcher ebenfalls für Mischungen zeigte, daß Maximalwerte der Reibung für bestimmt charakterisierte Hydrate derselben existieren.

Über die Zähigkeit von Essigsäure-Wassermischungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur liegen nun ausgedehnte Untersuchungen vor von K. Noack[4]) und von R. F. D'Arcy[5]), von letzterem allerdings nur für das Konzentrationsgebiet 62,5 bis 99 Proz., aus denen sich ergibt, daß von 62,5 Proz. an die Zähigkeit mit steigendem Prozentgehalt an Essigsäure bis zu einem Maximum, das etwa bei 80 Proz., also in der Nähe des Kontraktionsmaximums liegt, zunimmt, und daß dann die Zähigkeit bei Zusatz von Essigsäure zur Mischung anfänglich langsam, dann aber sehr rasch abnimmt.

In ziemlich guter Übereinstimmung mit den D'Arcyschen Resultaten sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Noack, welche ein größeres Konzentrationsgebiet umfassen und, soweit sie für unseren Zweck in Frage kommen, in Fig. 2 graphisch dargestellt sind. Die Abscissen geben die Prozente an reiner Essigsäure, die Ordinaten die Werte der Fluidität für die beiden Temperaturen 15 und 30° C. Man erkennt leicht,

1) F. Rudberg, Pogg. Ann. **13**. p. 496. 1828.

2) J. L. M. Poiseuille, Compt. Rend. **15**. p. 1167. 1842.

3) Th. Graham, Phil. Trans. **151**. I. p. 273. 1861. Vgl. auch W. König, Wied. Ann. **25**. p. 622. 1885.

4) K. Noack, Wied. Ann. **28**. p. 666. 1886.

5) R. F. D'Arcy, Phil. Mag. V. **28**. p. 221. 1889.

daß das Minimum der Fluidität (Maximum der Zähigkeit) bei einer Konzentration von etwa 77 Proz., entsprechend der Formel $C_2H_4O_2 + H_2O$, stattfindet, und daß eine merkbare Verschiebung desselben beim Übergang von einer Kurve bestimmter Temperatur zu einer Kurve anderer Temperatur nicht eintritt. Merkwürdig ist hier wieder das rasche Wachsen der Fluidität (die rasche Abnahme der Zähigkeit) von dieser Konzentration an bei Zusatz von Essigsäure zur Mischung.

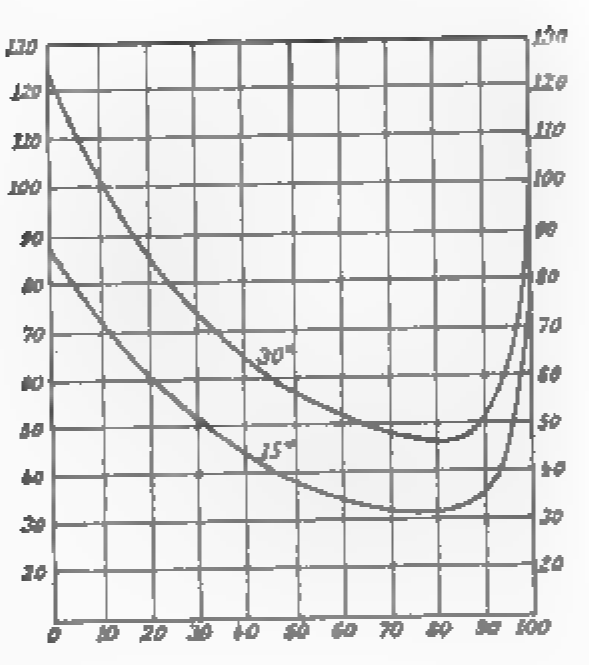


Fig. 2.

Interpoliert man aus den Werten von D'Arcy und von Noack für die Zähigkeit und die Fluidität benachbarter Konzentrationen und Temperaturen die entsprechenden Werte für die von mir untersuchten Konzentrationen bei der Temperatur von 20° C.[1]), so erhält man folgende Zusammenstellung:

Prozentgehalt an reiner Essigsäure	Dichte $\sigma_{20/4}$	Viskosität nach D'Arcy, bez. auf Wasser von 20° C. = 1	Fluidität nach Noack, bez. auf Wasser von 20° C. = 100	Halbe spezif. Kohäsion $\frac{\alpha}{\sigma}$ in cm²	Oberflächenspannung α in g/cm
0	0,9991	1,00	100,0	0,0767	0,0766
50,22	1,0616	—	46,1	0,0356₆	0,0378₂
67,8	1,0725	2,55	38,4	0,0320₆	0,0344
78,03	1,0748	2,63	36,4	0,0286	0,0307
87,6	1,0728	2,44	39,4	0,0275	0,0295
97,5	1,0616	1,44	64,6	0,0254₄	0,0270

Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Zähigkeit und spezifischer Kohäsion oder Oberflächenspannung ist aus den

1) Die Interpolation ist natürlich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, einmal wegen des Einflusses der Temperatur auf die Zähigkeit und zweitens, weil vom Konzentrationsmaximum an die rasche Abnahme der Zähigkeit bei Zusatz von Essigsäure stattfindet.

vorliegenden Ergebnissen nicht ersichtlich. Während die *Zähigkeit mit wachsendem Prozentgehalt an Essigsäure bis in die Nähe des Kontraktionsmaximums zunimmt, um von dort ab bei weiterem Zusatz von Essigsäure zur Mischung wieder und zwar sehr stark abzunehmen, nehmen spezifische Kohäsion und Oberflächenspannung mit wachsendem Gehalt an Essigsäure beständig ab.* Von zwei Essigsäure-Wassermischungen gleicher Dichte und Schwingungszahl, aber verschiedener Zähigkeit, hat diejenige von höherem Prozentgehalte an Essigsäure die kleinere Oberflächenspannung und kleinere spezifische Kohäsion. In der Nähe des Kontraktionsmaximums, das nahezu mit dem Zähigkeitsmaximum zusammenfällt, tritt allerdings der aus der Theorie gefolgerte Einfluß der Zähigkeit auf die Wellenlänge deutlicher hervor, denn dort findet, wie aus Fig. 1 p. 465 ersichtlich ist, eine plötzliche Abnahme der Kapillarkonstanten statt. Der betreffende Punkt fällt scheinbar aus der Kurve heraus. Mehrfach wiederholte Bestimmungen des Prozentgehalts, der Dichte und der Kapillarkonstanten derselben Mischung haben indessen die Richtigkeit seiner Lage bestätigt. Da aber ein und dieselbe Dichte 1,0748 zu einem größeren Konzentrationsgebiete, nämlich zu den Mischungen von 80, 79, 78 bis zu 77 Proz. gehört, so werden zur Aufklärung jener Unstetigkeit noch einige dieser Mischungen zu untersuchen sein.

(Eingegangen 21. September 1903.)

58. Su la teoria dell' analisi spettrale.

Di **A. Garbasso** in Genova.

> **Neben der allgemeinen theoretischen Physik sind die Bilder der mechanischen Physik sowohl um neues zu finden, als auch um die Ideen zu ordnen, übersichtlich darzustellen und im Gedächtnis zu behalten, äußerst nützlich und noch heute fortzupflegen.**
>
> **Boltzmann.**

1. Ho dato recentemente la soluzione del problema più generale, relativo alle scariche dei condensatori[1]), il quale problema si può enunciare in questo modo:

„n conduttori complessi sono posti in presenza e il v-esimo di essi contiene c_v capacità e f_v fili; si assegnano le cariche e le correnti al tempo zero e si domanda di calcolare cariche e correnti per un istante qualunque.“

Ho fatto vedere che in tale caso generalissimo ognuna delle quantità incognite soddisfa ad un'equazione differenziale lineare ed omogenea, a coefficienti costanti, dell' ordine:

$$\Gamma = \sum_{1}^{n} {}_v (c_v + f_v) - n .$$

Questo teorema si puó mettere sotto una forma più semplice; basterà osservare infatti che, se il v-esimo conduttore fosse isolato l'ordine della sua equazione differenziale sarebbe:

$$\gamma_v = c_v + f_v - 1 ,$$

viene dunque:

$$\Gamma = \sum_{1}^{n} {}_v \gamma_v .$$

E' una proposizione, che ha manifestamente un' importanza considerevole per la teoria dell' analisi spettrale; l'allarga-

1) A. Garbasso, Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino (2) 53. p. 127. 1903.

mento delle righe, l'esistenza di spettri caratteristici per le combinazioni, come delle serie di *doublets* e *triplets*, derivano da essa in un modo semplice e naturale.

Mi propongo di darne un esempio con l'esame di alcuni casi particolari, e spingerò il calcolo fino alle ultime conseguenze numeriche.

2. Consideriamo all'uopo un conduttore costituito da tre capacità uguali (Fig. 1 e 3) riunite da due fili uguali, rettilinei e ortogonali; e supponiamo i fili così lunghi che le azioni elettrostatiche fra capacità e capacità risultino trascurabili. Il calcolo di questa disposizione non presenta nessuna difficoltà. Chiamando R ed L la resistenza e il coefficiente di autoinduzione di ciascun filo, K il coefficiente di potenziale (che sarebbe nel caso nostro il reciproco della capacità), i_1 e i_2 le correnti del primo e del secondo filo, e ponendo per comodo di scrittura:

$$S = (R + LD)D + 2K,$$

$$D = \frac{d}{dt},$$

avremo infatti:

$$\begin{cases} Si_1 - Ki_2 = 0 \\ -Ki_1 + Si_2 = 0, \end{cases}$$

e quindi:

$$\begin{vmatrix} S & -K \\ -K & S \end{vmatrix} i_\lambda = 0. \qquad \lambda = 1,2.$$

La caratteristica dell' equazione differenziale si ottiene ponendo a zero il determinante, e considerando il D come un' incognita, sarà dunque:

$$\text{(a)} \qquad \begin{vmatrix} S & -K \\ -K & S \end{vmatrix} = (S^2 - K^2) = (S - K)(S + K) = 0.$$

Dal quale resultato si deduce immediatamente che il conduttore proposso emette uno spettro di due righe coi periodi:

$$(\alpha) \qquad \begin{cases} T_1 = 2\pi \sqrt{\frac{L}{K}}, \\ T_2 = 2\pi \sqrt{\frac{L}{3K}}. \end{cases}$$

3. Adesso vogliamo supporre che due conduttori del tipo di quello studiato innanzi si trovino in presenza (Fig. 2 e 4); ma, par rendere meno pesanti i calcoli materiali, ammetteremo che i quattro fili siano tutti uguali, e la posizione relativa sia tale che il primo filo del primo conduttore agisca solamente sul primo filo del secondo e il secondo filo sul secondo filo, e i coefficienti di induzione relativi alle due coppie siano identici, appunto come appare dalle figure.

Supporremo ancora che le capacità variino da un conduttore all' altro; come prima non vi saranno azioni, fra cariche libere in uno stesso conduttore; vi saranno bensì fra cariche dell' uno e dell' altro. Per semplificare ammettiamo che la prima capacità agisca su la prima, la seconda su la seconda, la terza su la terza e i coefficienti di potenziale relativi alle tre coppie siano uguali.

Indicheremo con M il coefficiente di induzione mutua, con $K^{(1)}$, $K^{(2)}$ e h i coefficienti di potenziale, con $i_1^{(1)}$, $i_2^{(1)}$, $i_1^{(2)}$ e $i_2^{(2)}$ le correnti e porremo:

$$\begin{aligned} S^{(1)} &= (R + LD)D + 2K^{(1)} \\ S^{(2)} &= (R + LD)D + 2K^{(2)} \\ s &= MD^2 + 2h . \end{aligned}$$

Verrà senz' altro:

$$\left\{\begin{array}{rrrrl} S^{(1)} i_1^{(1)} & - K^{(1)} i_2^{(1)} & + s\, i_1^{(2)} & - h\, i_2^{(2)} & = 0 \\ - K^{(1)} i_1^{(1)} & + S^{(1)} i_2^{(1)} & - h\, i_1^{(2)} & + s\, i_2^{(2)} & = 0 \\ s\, i_1^{(1)} & - h\, i_2^{(1)} & + S^{(2)} i_1^{(2)} & - K^{(2)} i_2^{(2)} & = 0 \\ - h\, i_1^{(1)} & + s\, i_2^{(1)} & - K^{(2)} i_1^{(2)} & + S^{(2)} i_2^{(2)} & = 0, \end{array}\right.$$

e quindi:

$$\left|\begin{array}{cccc} S_1^{(1)} & - K^{(1)} & s & - h \\ - K^{(1)} & S^{(1)} & - h & s \\ s & - h & S^{(2)} & - K^{(2)} \\ - h & s & - K^{(2)} & S^{(2)} \end{array}\right| i_\lambda^{(\mu)} = 0. \qquad \begin{array}{l} \lambda = 1,2 \\ \mu = 1,2 \end{array}$$

La caratteristica dell' equazione differenziale si ottiene come prima ponendo a zero il determinante e considerando il D come un' incognita; essa é dunque:

$$
\text{(b)} \quad \begin{vmatrix} S_1^{(1)} - K^{(1)} & s & -h \\ -K^{(1)} & S^{(1)} - h & s \\ s & -h & S^{(2)} - K^{(2)} \\ -h & s & -K^{(2)} & S^{(2)} \end{vmatrix} = (S^{(1)} S^{(2)} + K^{(1)} K^{(2)} -
$$

$$
- s^2 - h^2)^2 - (K^{(1)} S^{(2)} + K^{(2)} S^{(1)} - 2 h s)^2 = (S^{(1)} S^{(2)} + K^{(1)} K^{(2)} -
s^2 - h^2 - K^{(1)} S^{(2)} - K^{(2)} S^{(1)} + 2 h s) (S^{(1)} S^{(2)} + K^{(1)} K^{(2)} -
- s^2 - h^2 + K^{(1)} S^{(2)} + K^{(2)} S^{(1)} - 2 h s) = 0.
$$

Segue di qui che il sistema proposto emette uno spettro di quattro righe coi periodi:

$$
(\beta) \begin{cases} T_1^*, \ T_1^{**} = 2\pi \sqrt{\dfrac{2(L^2 - M^2)}{(K^{(1)} + K^{(2)}) L - 2 h M \pm \sqrt{[(K^{(1)} + K^{(2)}) L - 2 h M]^2 - 4 (K^{(1)} K^{(2)} - h^2)(L^2 - M^2)}}} \\ T_2^*, \ T_2^{**} = 2\pi \sqrt{\dfrac{1}{3} \dfrac{2(L^2 - M^2)}{(K^{(1)} + K^{(2)}) L - 2 h M \pm \sqrt{[(K^{(1)} + K^{(2)}) L - 2 h M]^2 - 4 (K^{(1)} K^{(2)} - h^2)(L^2 - M^2)}}} . \end{cases}
$$

4. Queste formole disgraziatamente sono troppo complesse perchè se ne possa vedere chiaramente il significato. In alcuni casi particolari si prestano ad ogui modo ad una interpretazione semplice. Supponiamo anzitutto che $K^{(1)}$ e $K^{(2)}$ siano assai diversi e che le quantità

$$
\varepsilon = \frac{M}{L} \quad \alpha^{(1)} = \frac{h}{K^{(1)}} \quad \alpha^{(2)} = \frac{h}{K^{(2)}}
$$

siano piccole, così piccole che si possano già trascurare le potenze superiori alla seconda (Fig. 2).

Verrà:

$$
(\gamma) \begin{cases} T_1^* = 2\pi \sqrt{\dfrac{L}{K^{(1)}}} \left[1 - \dfrac{K^{(1)} (\varepsilon - \alpha^{(1)})^2}{2 (K^{(1)} - K^{(2)})}\right] \\ T_1^{**} = 2\pi \sqrt{\dfrac{L}{K^{(2)}}} \left[1 - \dfrac{K^{(2)} (\varepsilon - \alpha^{(2)})^2}{2 (K^{(2)} - K^{(1)})}\right] \\ T_2^* = 2\pi \sqrt{\dfrac{L}{3 K^{(1)}}} \left[1 - \dfrac{K^{(1)} (\varepsilon - \alpha^{(1)})^2}{2 (K^{(1)} - K^{(2)})}\right] \\ T_2^{**} = 2\pi \sqrt{\dfrac{L}{3 K^{(2)}}} \left[1 = \dfrac{K^{(2)} (\varepsilon - \alpha^{(2)})^2}{2 (K^{(2)} - K^{(1)})}\right] , \end{cases}
$$

sotto altra forma, se si chiamano $T_1^{(1)}$, $T_2^{(1)}$, $T_1^{(2)}$, $T_2^{(2)}$ i periodi relativi ai due conduttori *isolati* e si pone ancora:

risulterà:

$$\theta^{(1)} = \frac{K^{(1)}(\varepsilon - \alpha^{(1)})^2}{2(K^{(1)} - K^{(2)})}$$

$$\theta^{(2)} = \frac{K^{(2)}(\varepsilon - \alpha^{(2)})^2}{2(K^{(2)} - K^{(1)})},$$

$$T_1^* = T_1^{(1)}(1 - \theta^{(1)})$$

$$T_1^{**} = T_1^{(2)}(1 - \theta^{(2)})$$

$$T_2^* = T_2^{(1)}(1 - \theta^{(1)})$$

$$T_2^{**} = T_2^{(2)}(1 - \theta^{(2)}).$$

I periodi del sistema composto si ottengono dunque moltiplicando per certe costanti gli spettri dei conduttori componenti.

Questo risultato trova un riscontro nelle osservazioni del sig. Grünwald su lo spettro del vapor d'acqua, e sul modo nel quale lo si può dedurre da quelli dell' idrogeno e dell' ossigeno.

5. Un altro caso semplice é quello in cui i due conduttori sono rigorosamente uguali (Fig. 4), caso che si traduce nella condizione

$$K^{(1)} = K^{(2)} = K.$$

Le formole (β) forniscono allora:

$$(\delta)\quad \left\{\begin{aligned} T_1^* &= 2\pi\sqrt{\frac{L-M}{K-h}} \\ T_1^{**} &= 2\pi\sqrt{\frac{L+M}{K+h}} \\ T_2^* &= 2\pi\sqrt{\frac{L-M}{K-h}} \\ T_2^{**} &= 2\pi\sqrt{\frac{L+M}{K+h}}, \end{aligned}\right.$$

vale a dire, se si suppongono piccoli daccapo i rapporti:

$$\varepsilon = \frac{M}{L} \qquad \alpha = \frac{h}{K},$$

$$T_1^* = 2\pi\sqrt{\frac{L}{K}}\left(1 - \frac{\varepsilon - \alpha}{2}\right)$$

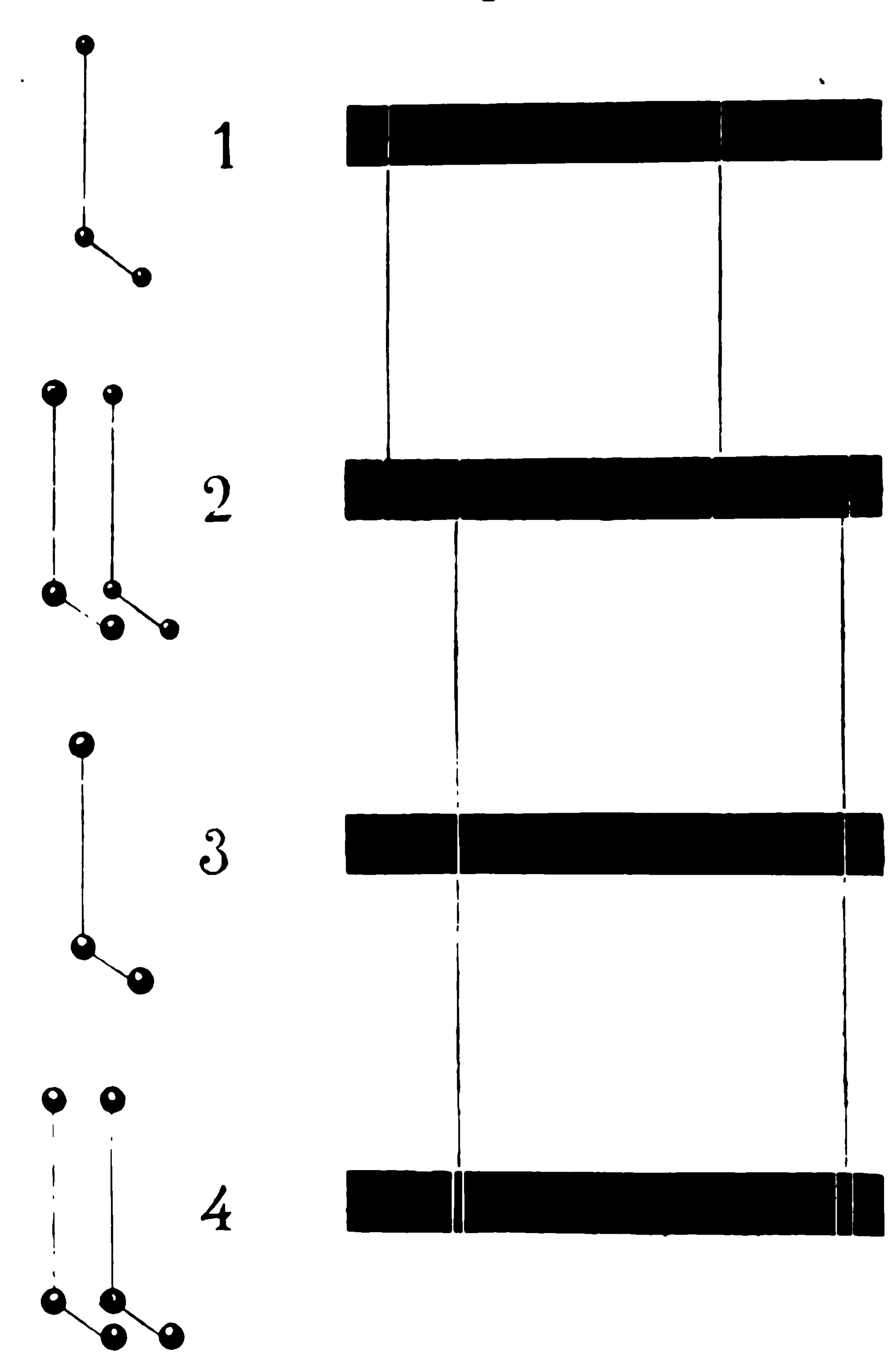
$$T_1^{**} = 2\pi\sqrt{\frac{L}{K}}\left(1 + \frac{\varepsilon - \alpha}{2}\right)$$

$$T_2^* = 2\pi\sqrt{\frac{L}{3K}}\left(1 - \frac{\varepsilon - \alpha}{2}\right)$$

$$T_2^{**} = 2\pi\sqrt{\frac{L}{3K}}\left(1 + \frac{\varepsilon - \alpha}{2}\right).$$

Chiamando T_1 e T_2, come al paragrafo 2, i periodi relativi a ciascun conduttore isolato, e ponendo ancora:

$$\theta = \frac{-\alpha}{2},$$



viene dunque:

$$T_1^* = T_1 (1 - \theta)$$
$$T_1^{**} = T_1 (1 + \theta)$$
$$T_2^* = T_2 (1 - \theta)$$
$$T_2^{**} = T_2 (1 + \theta).$$

E però il sistema composto ha uno spettro, nel quale le righe relative ai conduttori componenti sono sostituite da altrettanti *doublets*.

6. Allo stesso risultato si può arrivare per una via più elegante, senza nemmeno svolgere l'equazione caratteristica (b). Nel caso attuale codesta equazione ha infatti la forma:

$$\begin{vmatrix} S-K & s-h \\ -K & S-h & s \\ s-h & S-K \\ -h & s-K & S \end{vmatrix} = 0;$$

se ora si somma la terza con la prima e la quarta con la seconda orizzontale risulta:

$$\begin{vmatrix} S+s & -(K+h) & S+s & -(K+h) \\ -(K+h) & S+s & -(K+h) & S+s \\ s & -h & S & -K \\ -h & s & -K & S \end{vmatrix} = 0,$$

ossia, sottraendo la prima dalla terza e la seconda dalla quarta verticale:

$$\begin{vmatrix} S+s & -(K+h) & 0 & 0 \\ -(K+h) & S+s & 0 & 0 \\ s & -h & S-s & -(K-h) \\ -h & s & -(K-h) & S-s \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} S+s & -(K+h) \\ -(K+h) & S+s \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} S-s & -(K-h) \\ -(K-h) & S-s \end{vmatrix} = 0.$$

Basta confrontare quest' ultima condizione con la (a) per vedere come dalle (α) seguano immediatamente le (d).

7. Per calcolare gli spettri riprodotti nelle figure ho supposto che i fili fossero lunghi 30 cm e spessi 0,03; le capacità sono palline di 3 cm di diametro nel conduttore della figura 1 e palline di 4 cm nel conduttore della figura 3.

Il sistema della figura 2 risulta dalla riunione di un conduttore (1) con un conduttore (3), e il sistema della figura 4 è una coppia di conduttori (3). La distanza fra i fili paralleli nelle figure 2 e 4 è di 10 cm.

Le lunghezze d'onda, che si calcolano con questi dati, sono le seguenti:

1.		76,9			133,2	
2.	76,1		89,8	131,9		154,7
3.		88.8			153,8	
4.	87,8		89,4	152,1		154,8

Conduttori e spettri furono disegnati in vera grandezza e poi fotografati; siccome le lunghezze d'onda variano come le dimensioni lineari dei sistemi che le emettono, la rappresentazione continua a valere.

Genova, Istituto Fisico della R. Università, 15. Settembre 1903.

(Eingegangen 21. September 1903.)

59. Über die elektrische Dispersion der Kristalle.

Von **L. Graetz** in München.

Seitdem Boltzmann in einer seiner frühesten Arbeiten[1]) zum erstenmal die dielektrischen Eigenschaften der Kristalle untersucht und sie mit den Forderungen der elektromagnetischen Lichttheorie übereinstimmend gefunden hatte, ist das experimentelle Material lange Zeit, bis zum vorigen Jahre, nicht wesentlich ausgedehnt worden. Das Resultat der Boltzmannschen Untersuchung des rhombischen Schwefels ergab hauptsächlich die zwei Tatsachen, 1. die Achsen des größten, mittleren und kleinsten optischen Brechungsindex sind zugleich auch die Achsen der größten, mittleren und kleinsten Dielektrizitätskonstante; 2. das Quadrat des Brechungsindex für jede dieser drei Achsen ist im wesentlichen gleich der betreffenden Dielektrizitätskonstante. Die Erweiterung des experimentellen Materials, die seitdem stattgefunden hat, hat in keinem Falle mehr das zweite der obigen Resultate ergeben. Bei allen untersuchten Kristallen war die Dielektrizitätskonstante ε größer als das Quadrat des Brechungsindex n, bez. der Konstante der Cauchyschen Formel. Auch bei den allermeisten isotropen Körpern findet dieselbe Abweichung statt, die bekanntlich auf Absorptionen im Bereich der langen Wellen schließen läßt. Dagegen fand sich das erste der obigen Resultate, welches man kurz so aussprechen kann, daß die Reihenfolge der Achsen für die optischen und die elektrischen Bewegungen dieselbe ist, zunächst bei allen untersuchten Kristallen, zu denen optisch einachsige und optisch zweiachsige rhombische und klinorhombische gehörten, wieder.

Indes auch dieser Satz gilt nicht allgemein. In einer Untersuchung, die Fellinger[2]) auf meine Veranlassung und

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) **68**. p. 81. 1873. **70**. p. 307. 1874. Pogg. Ann. **153**. p. 525. 1874.

2) R. Fellinger. Ann. d. Phys. **7**. p. 333. 1902.

nach einer von Graetz und Fomm angegebenen Methode ausführte, ergab sich zum ersten Male eine Abweichung von demselben, eine unerwartete Vertauschung der Achsen, und zwar beim Baryt. Für diesen ist die Ebene der optischen Achsen die Ebene {010}, wenn die Ebene größter Spaltbarkeit zu {001}, die prismatische zu {110} genommen wird. Wird die Achse senkrecht zu {010} als b-Achse genommen, die erste und die zweite Mittellinie als c bez. a so sind die Brechungsexponenten für den Baryt

	α	β	γ
für die Linie C	1,6336	1,6348	1,6452
„ „ „ D	1,6363	1,6375	1,6480
„ „ „ E	1,6397	1,6409	1,6517

Die Werte von β haben also, wie es sein muß, den mittleren Wert und α und γ weichen erheblich voneinander ab. Im Gegensatz dazu zeigte sich die Dielektrizitätskonstante gerade in der Richtung senkrecht zu {010} als die größte. Es war nämlich für dieselben drei Richtungen

$$\varepsilon_1 = 6{,}9739 \quad \varepsilon_2 = 10{,}0876 \quad \varepsilon_3 = 6{,}9964.$$

Auch ein zweiter Baryt, für den bloß ε_1 und ε_2 gemessen wurde, ergab ε_2 viel größer als ε_1, nämlich

$$\varepsilon_1 = 7{,}133 \quad \varepsilon_2 = 11{,}911.$$

Dieses Resultat ist sehr auffallend, und Beckenkamp[1]) vermutete, daß die Beobachtung am Baryt infolge von Pyroelektrizität gefälscht sei, was an sich bei der angewandten Methode möglich gewesen wäre, wenn nicht, wie es der Fall war, gerade dieser Fehlerquelle besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden wäre. Inzwischen ist nun das Resultat von Fellinger am Baryt durch eine nach ganz anderer Methode ausgeführte Untersuchung von W. Schmidt[2]) durchaus bestätigt worden. Dieser fand nämlich bei zwei Barytkristallen bei derselben Bezeichnung der Achsen im Mittel:

I	$\varepsilon_1 = 7{,}62$	$\varepsilon_2 = 12{,}25$	$\varepsilon_3 = 7{,}62$
II	$\varepsilon_1 = 7{,}69$	$\varepsilon_2 = 11{,}00$	$\varepsilon_3 = 7{,}70.$

1) J. Beckenkamp, Zeitschr. f. Kristallogr. u. Min. **35**. p. 184. 1901.

2) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**. p. 933. 1902.

Also auch hier ist ε_2 viel größer als ε_1 und ε_3, und die letzteren beiden Werte sind wie bei Fellinger nahezu einander gleich. Schmidt fand zugleich noch bei einem zweiten Kristall, Cölestin, der ebenfalls rhombisch ist, dasselbe Verhalten. (Baryt ist schwefelsaures Baryum, Cölestin schwefelsaures Strontium.) Für den Cölestin sind bei derselben Bezeichnung der Kristallachsen die optischen Brechungsindizes

	α	β	γ
für die Linie *D*	1,62198	1,62367	1,63092,

während die Dielektrizitätskonstanten sich bei zwei Kristallen im Mittel ergaben:

I	$\varepsilon_1 = 8{,}20$	$\varepsilon_2 = 18{,}15$	$\varepsilon_3 = 8{,}00$
II	$\varepsilon_1 = 8{,}30$	$\varepsilon_2 = 18{,}50$	$\varepsilon_3 = 7{,}70$.

Hier ist also ε_2 verhältnismäßig noch bedeutend mehr gewachsen wie beim Baryt.

Die Tatsache selbst ist also durch diese zwei nach verschiedenen Methoden angestellten Untersuchungen sichergestellt. Aus dieser Tatsache folgt aber sofort folgendes: Da die optischen Achsen eines zweiachsigen Kristalls immer in derjenigen Ebene liegen, welche senkrecht steht auf der Richtung des mittleren Brechungsexponenten und da ebenso die elektrischen Achsen, d. h. diejenigen Achsen, in welchen die elektrischen Bewegungen gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Kristall haben, senkrecht stehen auf der Richtung der mittleren Dielektrizitätskonstante, so folgt, daß für den Baryt und den Cölestin die Ebene der elektrischen Achsen senkrecht steht auf der Ebene der optischen Achsen. Während für das Licht die Ebene *ac* die Achsenebene ist, ist es für die Elektrizität die Ebene *ba* bez. *bc*, je nachdem $\varepsilon_1 \lesseqgtr \varepsilon_3$ ist. Wir haben es also mit gekreuzter Stellung der Achsenebenen für die raschen Lichtbewegungen und die langsamen elektrischen Bewegungen zu tun. Aus dem optischen Verhalten kann man für diese bei langen Wellen eintretende Kreuzung nicht einmal einen Anhaltspunkt finden. Ein solcher wäre vorhanden, wenn der optische Achsenwinkel mit wachsender Wellenlänge im sichtbaren Teil des Spektrums bedeutend kleiner würde. Aber gerade das Gegenteil ist für den Baryt der Fall. Für

diesen berechnet sich der wahre Achsenwinkel $2V$ bei 20^0 für die Linien

C zu $35^0 10'$ D zu $34^0 47'$ F zu $34^0 35'$.

Für den Cölestin ergibt sich wohl eine kleine Abnahme für C rechnerisch, doch scheinen die Zahlen für die Brechungsexponenten nicht genügend sicher zu sein. Für den Cölestin wird $2V$

bei C $50^0 23'$ D $52^0 1'$ F $51^0 30'$.

Eine solche Kreuzung der Ebenen der optischen Achsen für Wellen verschiedener Länge ist übrigens auch für das Licht keine unbekannte, wenn auch eine seltene Erscheinung. Es gibt einige Kristalle, und der Brookit (Titanoxyd) ist das Hauptbeispiel dafür, welche in dem Bereich des sichtbaren Spektrums eine derartige Dispersion zeigen, daß die Ebene der optischen Achsen für Rot und Gelb senkrecht steht auf derjenigen für Grün und Blau.[1]) Die merkwürdigen Bilder, welche eine Platte aus solchem Kristall in konvergentem weißen Lichte zeigt, sind in dem angeführten Werke von Groth abgebildet. Wenn man nun nicht nur das Gebiet der sichtbaren Wellen, sondern das gesamte Gebiet der Wellen bis zu den elektrischen in Betracht zieht, so mag diese Erscheinung, wie Baryt und Cölestin es zeigen, eine viel allgemeinere sein. Ein zweiachsiger Kristall, der in gewissen Gebieten der Wellenlängen eine Kreuzung der optischen Achsenebenen zeigt, muß notwendig für eine dazwischenliegende Wellenlänge sich wie ein einachsiger Kristall verhalten. Das Analogon dafür ist bei einachsigen Kristallen eine solche Dispersion, daß der Kristall aus einem optisch positiven zu einem optisch negativen wird, wobei er notwendig für eine dazwischenliegende Wellenlänge isotrop erscheint. Auch dafür zeigen die von Schmidt angegebenen Zahlen ein oder zwei Beispiele. Der Eisenspat ist nach der Angabe von Groth[2]) stark negativ doppelbrechend, d. h. $n_c \parallel$ Achse ist größer als $n_a \perp$ Achse. Im Gegensatz dazu

1) P. Groth, Physikalische Kristallographie. 3. Aufl. p. 109 u. 390. 1895. Leider scheinen gerade für solche Kristalle keine genauen Messungen der Brechungsindizes vorzuliegen, obwohl sie hier besonderes Interesse hätten.

2) P. Groth l. c. p. 470.

ist die Dielektrizitätskonstante ε_e im Mittel 6,85, ε_a im Mittel 7,86, also ist der Kristall für diese Wellen positiv. Beim Zirkon, der optisch negativ ist, geben die Zahlen $\varepsilon_e = 12,6$, $\varepsilon_a = 12,8$ zwar positive Doppelbrechung, doch so geringe, in die Fehlergrenzen fallende Differenzen, daß man den Kristall für diese Wellen sogar als regulär ansehen kann. Diese Veränderungen im Charakter der Doppelbrechung für verschiedene Wellen sind natürlich zu unterscheiden von denen, die durch die Wärme hervorgebracht werden, da die molekulare Kristallstruktur ja dabei dieselbe bleibt.

Die Ursache für die Erscheinungen beim Baryt und Cölestin beruhen offenbar auf anomaler Dispersion in dem Gebiet zwischen den Lichtwellen und den elektrischen, und lassen sich also zurückführen anf Absorptionen im Ultrarot. Wenn man die Helmholtzsche Theorie des mit Ionenpaaren belasteten Äthers zugrunde legt, so sind es also die durch Reibung gedämpften Eigenschwingungen der Ionen, welche die Absorption und den anomalen Verlauf der Dispersion veranlassen. Die Helmholtzsche Theorie ist zwar nur für isotrope Medien in Gleichungen gefaßt, es hat aber keine Schwierigkeit, die entsprechenden Gleichungen für einen doppeltbrechenden Kristall mit fester Achsenrichtung (rhombischen) hinzuschreiben, bei denen man außer den 3 Dielektrizitätskonstanten ε_1 ε_2 ε_3 noch die Konstanten a^2 und k der Helmholtzschen Theorie nach den drei Achsenrichtungen verschieden annehmen muß. Auch hat es keine Schwierigkeit, aus dem Ansatz für ebene Wellen eine Gleichung zu erhalten, welche formell der Fresnelschen Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V analog ist, nur daß an Stelle dieser Größe hier eine komplexe Größe auftritt, deren reeller Teil allein die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist. Die Trennung aber der erwähnten Gleichung in einen reellen und imaginären, den Absorptionsverlauf darstellenden Teil, führt im allgemeinen zu unübersichtlichen Formeln, wie schon für allgemeinere Dispersionstheorien von Drude[1]) gezeigt wurde. Man kann aber ohne spezielle Rechnung aus den elektrischen Erscheinungen am Baryt und Cölestin doch gewisse Schlüsse auf deren Kohäsion und Spaltbarkeit

1) P. Drude, Wied. Ann. 40. p. 665. 1890.

nach bestimmten Richtungen ziehen. Da die starke Veränderung der Dielektrizitätskonstante in der Richtung der *b*-Achse, welche in diesen Kristallen die Makroachse ist, stattfindet, so muß sie hervorgebracht sein durch Eigenschwingungen der Ionen, welche senkrecht zu dieser, also in der Ebene {010} stattfinden. Da nun diese Schwingungen der Ionen Absorptionen im Ultrarot erzeugen sollen, so müssen sie verhältnismäßig langsame sein, während diejenigen Schwingungen, die die Dispersion im sichtbaren Spektrum hervorbringen und die Absorptionen im Ultraviolett ausüben, viel raschere sind. Es folgt also für die Kräfte, von denen die Ionenpaare angegriffen werden, daß diese in der Ebene {010} geringere sein müssen, als in den senkrecht dazu stehenden Ebenen. Denkt man sich diese Kräfte als durch gegenseitige Anziehungswirkung verursacht, so folgt, daß in der Ebene {010} die Dichtigkeit, in welcher dort die Ionenpaare vorhanden sind, geringer ist als in den senkrecht dazu stehenden Ebenen. Nun ergibt sich aus allgemeinen kristallographischen Überlegungen[1]), daß die Ebenen vollkommenster *Spaltbarkeit* diejenigen sind, welche die größte Flächendichtigkeit besitzen. Daraus und aus den obigen Betrachtungen würde sich also ergeben, daß nach der Ebene {010} die Spaltbarkeit der in Rede stehenden Kristalle gering sein muß. In der Tat ist die Spaltbarkeit nach {001} vollkommen, nach {110} ziemlich vollkommen, nach {010} und {111} nur noch deutlich.[2])

Ob diese Schlußweise, die jedenfalls mit Vorsicht gebraucht werden muß, auch in weiteren Fällen einen richtigen Zusammenhang zwischen elektrischer Dispersion und Spaltbarkeit gibt, läßt sich bisher aus Mangel an dielektrisch untersuchten Kristallen nicht entscheiden. Es erscheint daher wichtig, noch möglichst viele rhombische Kristalle auf ihre Dielektrizitätskonstanten zu untersuchen.

München, September 1903.

---

1) L. Sohncke, Zeitschr. f. Kristallogr. u. Min. **13.** p. 209. 1888; P. Groth l. c. p. 251.

2) P. Groth l. c. p. 397.

(Eingegangen 22. September 1903.)

60. Zur Theorie der Destillation von Gemischen.

Von J. P. Kuenen in Dundee.

Es werde ein Gemisch beliebig vieler Stoffe in einer Kochflasche, welche mit einem aufsteigenden Rückflußrohr versehen sei, zum Sieden gebracht. Die Erwärmung werde so reguliert, daß keine Flüssigkeit abdestilliert, und bleibe durchaus konstant erhalten. Es wird dann der Zustand nach einiger Zeit, sowohl in der Flüssigkeit selbst, wie im Rohr, vollkommen stationär.

Der Vorgang im Rohr besteht darin, daß Dampf in demselben aufsteigt, sich dort beim Aufsteigen allmählich kondensiert und als Flüssigkeit nach dem Kochgefäß zurückfließt. Man kann also in jedem Durchschnitt des Rohres einen aufsteigenden Dampfstrom und hinabfließenden Flüssigkeitsstrom unterscheiden. Die wirklichen Bewegungen des Gemisches sind sehr verwickelt und finden nicht ausschließlich parallel der Röhrenachse statt: die gerade in der Kondensation begriffenen Teile des Gemisches bewegen sich sogar hauptsächlich dem Röhrendurchschnitte parallel; doch kann man jedenfalls die sich durch einen Durchschnitt in einem bestimmten Zeitelemente nach oben bewegenden Massen als Dampfstrom, die durch denselben hinabgehenden als Flüssigkeitsstrom zusammenfassen.

Es läßt sich nun leicht ein einfaches Gesetz über das Verhältnis dieser beiden Ströme herleiten: da nämlich der Zustand stationär ist, so muß in einer bestimmten Zeit genau dieselbe Menge nach oben wie nach unten gehen. Daraus geht hervor:

In jedem Durchschnitte sind der aufsteigende Dampfstrom und der hinabfließende Flüssigkeitsstrom gleich stark.

Da sich aber die Gleichheit dieser Ströme nicht nur auf die Gesamtmenge, sondern auch auf alle Komponenten derselben bezieht, so erfolgt weiter das nachfolgende Gesetz:

Die in jedem Durchschnitte nebeneinander bestehenden Dampf und Flüssigkeit haben genau die gleiche Zusammensetzung.

Der Umstand, daß die Flüssigkeit auf jeder Höhe die nämliche Zusammensetzung, wie der mit ihr in Berührung stehende Dampf aufweist, könnte unmittelbar erklärt werden, falls der Dampf immer als Ganzes in Flüssigkeit umgesetzt würde. Man könnte sich die Abkühlung und Kondensation im Rückflußrohr wohl derart denken, daß dabei immer kleinere oder größere Mengen Dampf ohne Fraktionierung verflüssigt würden, aber gewöhnlich, wenn nicht immer (ausgenommen mit Maximum- und Minimumgemischen) findet bei der Kondensation eine gewisse Fraktionierung statt; es ändert sich dadurch der Gehalt des Dampfes beim Aufsteigen fortwährend in einer bestimmten Richtung, nämlich in der Richtung einer größeren Flüchtigkeit. Ähnliches gilt für die Flüssigkeit, da dieselbe beim Hinabfließen fortwährend die sich kondensierenden Dampfmengen aufnimmt. Überdies hat die Fraktionierung zur Folge, daß sich auf bestimmter Höhe im Rohr nicht nur *ein* Gemisch von bestimmter Zusammensetzung, sondern eine Reihe von Gemischen, teils dampfförmig, teils flüssig, befindet, welche einen kontinuierlichen Übergang zwischen dem innersten Dampf- und dem äußersten Flüssigkeitsgemisch bilden. Das oben hergeleitete Gesetz gilt jedoch auch im allgemeinen Falle, wenn man unter Zusammensetzung die mittlere Zusammensetzung der beiden Ströme versteht.

Nimmt man, wie oben geschehen ist, an, daß bei der Kondensation immer Fraktionierung stattfindet, so ändert sich, wie schon bemerkt, der Dampfgehalt fortwährend in einer bestimmten Richtung, und der Endzustand, d. h. der Zustand am äußersten Oberende der kondensierenden Dampfsäule im Rohr, muß notwendig eine der Komponenten im reinen Zustande (oder casu quo ein Maximumgemisch) sein. Die Menge derselben kann aber natürlich äußerst gering sein.

Vergleichen wir jetzt den Zustand in einem kurzen Kondensationsrohr mit energischer Kühlung mit demjenigen in einem effektiven Fraktionierrohr oder Dephlegmator, immer ohne Destillation. In beiden Röhren ändert sich der Dampfgehalt allmählich zwischen einem bestimmten Wert am Untenende und der einen reinen Komponente am Obenende, und ist der Flüssigkeitsgehalt auf jeder Höhe derselbe wie der Dampfgehalt. Der Unterschied der zwei Röhren besteht also nur

in der Ausdehnung des Phänomens: im Dephlegmator sind die Phasen, speziell diejenigen nahe dem Obenende, auf eine größere Strecke ausgedehnt; dadurch wird eine viel vollkommenere Scheidung der Komponenten ermöglicht, wenn man die oberste Phase abzudestillieren erlaubt.

Aus dem obigen geht hervor, daß an keiner Stelle eines Destillationsrohrs die dampfförmigen und flüssigen Phasen in thermodynamischem Gleichgewicht sich befinden können, ausgenommen gerade am Obenende, wo die eine Substanz im reinen Zustande oder ein Gemisch von konstanter Siedetemperatur sich vorfindet. Es haben nämlich koexistierende Phasen im allgemeinen eine verschiedene Zusammensetzung und umgekehrt kann bei gleicher Zusammensetzung kein Gleichgewicht bestehen. Am Untenende des Kondensationsrohrs, wo die Phasen weit vom Gleichgewicht sich entfernen, muß also unmittelbar eine starke Kondensation und Auswechslung von Komponenten anfangen und ändert sich also der Dampfgehalt — und deshalb auch der Flüssigkeitsgehalt — nach oben relativ schnell; bei der Näherung zum Obenende nimmt die Tendenz zur Einwirkung der Phasen bis Null ab und dort besteht also nur eine langsame Änderung des Gehaltes nach oben zu: *die Phasen sind deshalb am Obenende des Fraktionierrohres am meisten auseinandergeschoben.* Man hat bekanntlich in speziellen Fällen mit Erfolg versucht, die Scheidung der Komponenten durch Anwendung eines auf konstanter Temperatur erhaltenen Kondensationsrohres zu befördern; offenbar kann die Wirkung eines derartigen Rohres ebenfalls als eine Ausdehnung der auffolgenden Phasen aufgefaßt werden.

Wir haben im obigen noch immer angenommen, daß kein Dampf abgeführt wird; sobald das geschieht, hören die obigen Gesetze auf zu gelten. Je langsamer die Destillation vor sich geht, d. h. je kleiner die Menge der abgeführten, im Verhältnis nur nach der Kochflasche zurückfließenden Substanz ist, um desto weniger werden die Verhältnisse von den oben betrachteten abweichen. Betrachten wir einfachshalber den Fall eines binären Gemisches und nehmen wir an, daß das Destillat aus der einen Komponente in angenähert reinem Zustande besteht; es hat dann die Destillation offenbar zur Folge, daß die zurückfließende Flüssigkeit weniger von dieser flüch-

tigen Substanz enthält und, anstatt die nämliche Zusammensetzung wie der Dampf, eine etwas andere weniger flüchtige aufweist und deshalb auch näher mit dem Dampf im Gleichgewicht sich befindet. Gewöhnlich wird jedoch der Zustand noch weit von demjenigen verschieden sein, in dem die sich berührenden Phasen thermodynamisch miteinander koexistieren, und diese Abweichung muß am Untenende des Rohres am größten sein. Es ist also ungenau anzunehmen, wie man es wohl getan hat, daß bei langsamem Betrieb einer Fraktionierung die Phasen sich auf jeder Höhe des Rückflußrohres angenähert in Gleichgewicht einsetzen werden; dasselbe ist nur im oberen Teile des Rohres der Fall.

Das obige soll natürlich nicht als eine vollständige Theorie der fraktionierten Destillation, sondern nur als ein Beitrag zu derselben in einer, so viel ich weiß, vernachlässigten Richtung betrachtet werden. An anderer Stelle hoffe ich die Theorie vollständiger darzustellen.

Dundee, University College.

(Eingegangen 22. September 1903.)

61. Eine einfache Anwendung der Vektorrechnung auf die Theorie der veränderlichen Ströme.

Von E. Jahnke in Berlin.

---

1. *Einleitung.* — Bei einer Einführung in die Vektorrechnung ist es wünschenswert, schon im Beginn, nachdem die einfachsten Begriffe und Definitionen vorgetragen worden sind, einfache Anwendungen vorführen zu können, sei es zur Einübung des neuen Algorithmus, sei es, um die Fruchtbarkeit der neuen Methode zu erweisen. Während nun an Beispielen und Übungen aus Geometrie und Mechanik kein Mangel ist, kommt man bei der Frage nach einfachen Anwendungen aus der mathematischen Physik in einige Verlegenheit.

Bei der Suche nach solchen Anwendungen bin ich vor kurzem [1]) auf eine elementare Herleitung derjenigen Formeln gestoßen, welche Fresnel und F. Neumann für die Intensitäten des partiell reflektierten und gebrochenen Lichtes aufgestellt haben, in dem Fall, daß die Schwingungsebene senkrecht zur Einfallsebene verläuft.[2]) Diese Herleitung ist dadurch bemerkenswert, daß sie keine Differentialgleichung benötigt. An die Stelle der üblichen Voraussetzung, daß die elektromagnetische Welle die Form einer Sinusschwingung besitze, tritt die allgemeinere, daß sich die elektromagnetische Welle durch einen Vektor darstellen lasse, dessen Länge durch die Schwingungsamplitude gemessen und dessen Richtung und Richtungssinn durch die Fortschreitungsrichtung der Welle bestimmt werden.

Im nachstehenden erlaube ich mir, eine andere Anwendung mitzuteilen, die sich auf die Theorie der veränderlichen Ströme bezieht, nämlich eine elementare Herleitung des Ohmschen Gesetzes für den Wechselstrom in dem Fall, daß Widerstand, Selbstinduktion und Kapazität als konstant vorausgesetzt werden.

---

1) Vgl. Sitzungsber. d. Berl. Math. Gesellsch., 2. p. 53—56. 1903.

2) Wie hieraus die Formeln des Falles hervorgehen, wo das Licht parallel zur Einfallsebene schwingt, zeigt eine Arbeit des Verfassers, die demnächst im Arch. d. Math. u. Phys. erscheinen wird.

2. *Voraussetzungen aus der Vektorrechnung.* — Bei dieser Herleitung mache ich Gebrauch von dem Begriff des Vektors der Ebene als einer Strecke von bestimmter Länge, bestimmter Richtung und bestimmtem Richtungssinn, sowie von dem äußeren und dem inneren Produkt zweier Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ der Ebene, die ich nach Graßmann, wie folgt, definiere:

$$[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] = a\,b \sin(\mathfrak{a}, \mathfrak{b}), \qquad [\mathfrak{a} \mid \mathfrak{b}] = a\,b \cos(\mathfrak{a}, \mathfrak{b}).$$

Dabei bedeuten a, b die numerischen Längen der beiden Vektoren. Diese Definitionen liefern ohne weiteres die charakteristischen Eigenschaften des äußeren und des inneren Produktes, nämlich

$$[\mathfrak{b}\,\mathfrak{a}] = -[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}], \qquad [\mathfrak{a}\,\mathfrak{a}] = 0;$$
$$[\mathfrak{b} \mid \mathfrak{a}] = [\mathfrak{a} \mid \mathfrak{b}], \qquad [\mathfrak{a} \mid \mathfrak{a}] = a^2.$$

Außer diesen Begriffen und Definitionen benutze ich noch den Satz, daß zwischen drei Vektoren der Ebene $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ stets eine lineare Identität der Form

$$\alpha\,\mathfrak{a} + \beta\,\mathfrak{b} + \gamma\,\mathfrak{c} = 0 \tag{1}$$

besteht, wo α, β, γ beliebige Zahlen bedeuten, d. h. daß es stets möglich ist, von drei beliebigen Vektoren der Ebene solche Vielfache zu nehmen, daß dieselben sich zu einem Dreieck zusammenschließen.

Was den beim inneren Produkt auftretenden vertikalen Strich angeht, den von Graßmann eingeführten Ergänzungsstrich, so bedeutet[1] $|\,\mathfrak{b}$ den Vektor, in welchen der Vektor $\mathfrak{b}$ übergeht, wenn er im positiven Sinn um 90^0 gedreht wird, so daß

$$||\,\mathfrak{b} = -\mathfrak{b}$$

wird. Das innere Produkt wird durch Einführung des Ergänzungsbegriffs auf das äußere zurückgeführt, und umgekehrt kann das innere stets in Form eines äußeren dargestellt werden. Daher ist

$$[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] = -[\mathfrak{a} \,||\, \mathfrak{b}] = -[\mathfrak{a} \mid (|\,\mathfrak{b})].$$

Noch eine Bemerkung über die mechanische Deutung des Vektors und des inneren Produktes zweier Vektoren. Es ist bekannt, daß sich die eben definierten Vektoren[2] in der

1) Sprich: Ergänzung des Vektors $\mathfrak{b}$.

2) Es sind die sogenannten *freien* Vektoren gemeint, denen die hier nicht zur Verwendung kommenden *gebundenen* gegenüberstehen.

verschiedensten Weise deuten lassen; insbesondere als Kräfte, welche in einem und demselben Punkt angreifen, oder allgemeiner als Kräfte, deren Wirkung als unabhängig von der Lage im Raum angesehen werden darf. Deute ich nun $\mathfrak{a}$ als eine solche Kraft und $\mathfrak{b}$ als den Weg, welchen der Angriffspunkt der Kraft in der Zeiteinheit zurückgelegt hat, so stellt das innere Produkt $[\mathfrak{a} \mid \mathfrak{b}]$ gemäß obiger Definition die Arbeit dar, welche die Kraft geleistet hat, indem ihr Angriffspunkt in der Zeiteinheit die Verrückung $\mathfrak{b}$ erfahren hat.

3. *Physikalische Voraussetzungen.* — Ich komme zu den physikalischen Voraussetzungen. In einem Stromkreise herrsche eine elektromotorische Kraft und bringe einen Wechselstrom hervor. Nun nehmen unter den veränderlichen Strömen diejenigen eine ausgezeichnete Stellung ein, welche sich nur durch Amplitude, Phase und Frequenz unterscheiden. Ich beschränke die Betrachtung auf diese, *harmonisch* genannten Wechselströme. Alsdann können sich Spannung und Strom *eines und desselben* Wechselstroms nur noch durch Amplitude und Phase unterscheiden. Ich kann daher die Spannung eines solchen Wechselstroms als einen Vektor auffassen, dessen Länge ein Maß der Spannungsamplitude gibt, und dessen Richtung die Phase der Wechselstromspannung bestimmt. Dieser Vektor heiße *Spannungsvektor.*

Ebenso läßt sich der Strom als Vektor darstellen, wenn ich seine Länge zur Stromamplitude und seine Richtung zur Phase des Stroms in Beziehung setze. Dieser Vektor heiße *Stromvektor.*

Indem ich Widerstand, Selbstinduktion und Kapazität als konstant voraussetze, erhalte ich ein Wechselstromfeld, dessen physikalischer Zustand durch jene beiden Vektoren vollständig charakterisiert ist.

Noch einen Vektor führe ich ein, der dem Stromvektor um 90° in seiner Richtung, d. i. Phase, vorauseilt, dessen Länge aber mit derjenigen des Stromvektors übereinstimmt, nnd nenne ihn den *magnetischen* oder *wattlosen* Vektor.

Endlich entnehme ich der Physik die Tatsache, daß die Arbeit, welche die elektromotorische Kraft in der Zeiteinheit leistet, sich einmal aus dem Jouleschen Effekt, d. i. der in Wärme umgesetzten Energie, zusammensetzt und zweitens aus

der inneren Stromenergie oder magnetischen Energie. Die erstere wird aufgewendet, um den Stromvektor, die letztere, um den dazu senkrechten, magnetischen Vektor hervorzubringen. Jene ist gleich RJ^2, diese gleich

$$\left(L\omega - \frac{1}{\omega C}\right)J^2,$$

wo R den Ohmschen Widerstand, L die Selbstinduktion, C die Kapazität, ω die Frequenz und J die Intensität des Wechselstroms bedeuten.

4. *Herleitung des Ohmschen Gesetzes.* — Nenne ich den Spannungsvektor $\boldsymbol{e}$ und den Stromvektor $\boldsymbol{i}$, so läßt sich durch diese beiden gemäß (1) jeder andere Vektor derselben Ebene linear darstellen. Derselben Ebene gehört aber der wattlose Vektor an, welcher, unter Benutzung des Graßmannschen Ergänzungsstriches, mit $|\boldsymbol{i}$ bezeichnet werden darf. Demnach kann ich ansetzen:

$$\boldsymbol{e} = x\boldsymbol{i} + y|\boldsymbol{i}. \tag{2}$$

Um die Koeffizienten x, y zu bestimmen, multipliziere ich die Gleichung zunächst äußerlich mit $|\boldsymbol{i}$:

$$[\boldsymbol{e}|\boldsymbol{i}] = x[\boldsymbol{i}|\boldsymbol{i}] + y[|\boldsymbol{i}\,|\boldsymbol{i}]$$

und finde, da $[|\boldsymbol{i}\,|\boldsymbol{i}]$ gemäß der Definition verschwindet,

$$x = \frac{[\boldsymbol{e}|\boldsymbol{i}]}{[\boldsymbol{i}|\boldsymbol{i}]}.$$

Ebenso liefert die äußere Multiplikation mit $\boldsymbol{i}$:

$$[\boldsymbol{i}\boldsymbol{e}] = x[\boldsymbol{i}\boldsymbol{i}] + y[\boldsymbol{i}|\boldsymbol{i}],$$

woraus, da $[\boldsymbol{i}\boldsymbol{i}]$ verschwindet,

$$y = \frac{[\boldsymbol{i}\boldsymbol{e}]}{[\boldsymbol{i}|\boldsymbol{i}]}.$$

Die Amplituden von Strom und Spannung seien J bzw. E, dann ist zunächst der gemeinsame Nenner

$$[\boldsymbol{i}|\boldsymbol{i}] = J^2.$$

Um die Zähler auszuwerten, erinnere ich an die oben mitgeteilte mechanische Deutung, welche das innere Produkt aus Kraft- und Wegvektor zuläßt. Die entsprechende Deutung für die Theorie der veränderlichen Ströme ergibt sich, wenn ich an die Stelle des Kraftvektors den Vektor, der die elektromotorische Kraft darstellt, und an die Stelle des Wegvektors

den Stromvektor setze. Daher wird das innere Produkt $[e|i]$ den von der elektromotorischen Kraft des Wechselstroms in der Zeiteinheit geleisteten Jouleschen Effekt darstellen, d. h.

$$[e|i] = RJ^2. \tag{3}$$

Was endlich das äußere Produkt $[ie]$ angeht, so läßt sich dasselbe als inneres Produkt aus e und $|i$ auffassen; nämlich

$$[ie] = -[ei] = [e - i] = [e|(|i)],$$

weil ja $||i = -i$. Demnach bedeutet $[ie]$ die Arbeit, welche die elektromotorische Kraft des Wechselstroms in der Zeiteinheit leistet, indem sie das magnetische Feld hervorbringt. Also kann ich setzen

$$[ie] = \left(L\omega - \frac{1}{\omega C}\right)J^2. \tag{4}$$

Hiernach nimmt die Identität (2) folgende Form an:

$$e = Ri + \left(L\omega - \frac{1}{\omega C}\right)|i. \tag{5}$$

Um von den Vektorgrößen zu den Skalaren überzugehen, nehme ich von der Gleichung (5) die Ergänzung:

$$|e = R|i - \left(L\omega - \frac{1}{\omega C}\right)i \tag{5'}$$

und multipliziere (5) und (5') äußerlich miteinander, so entsteht

$$E^2 = R^2J^2 + \left(L\omega - \frac{1}{\omega C}\right)^2 J^2$$

oder

$$E = J\sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{\omega C}\right)^2},$$

und das ist das Ohmsche Gesetz für den Wechselstrom, wenn Ohmscher Widerstand, Induktanz und Kapazität als konstant angesehen werden dürfen. [1])

5. *Schlußbemerkungen.* — Ich mache zunächst darauf aufmerksam, daß die vorstehende Herleitung an die Stelle der üblichen Voraussetzung von sinoïdalen Wechselströmen die

---

1) Vgl. z. B. G. Ferraris, Wissenschaftliche Grundlagen der Elektrotechnik, p. 264. 1903. Leipzig, B. G. Teubner.

andere setzt, daß sich der Wechselstrom als Vektor darstellen läßt.[1]) Dadurch erklärt sich das Fehlen des Differentialbegriffs.

Weiter möchte ich auf den Unterschied hinweisen, welcher zwischen den hier benutzten Vektoren und denen besteht, die ich bei der Herleitung von Fresnels und F. Neumanns Intensitätsformeln verwandt habe. Während diesen physikalische Bedeutung zukommt, sind jene nur als *graphische* Vektoren, im Gegensatz zu den *physikalischen* Vektoren, anzusprechen.

Endlich hebe ich hervor, daß ich in den Anwendungen auf Optik und Elektrizität, von der einfachen Identität Gebrauch machte, die zwischen drei Vektoren der Ebene besteht. Dieselbe leistet noch bei manchen anderen Anwendungen gute Dienste. Ich begnüge mich an dieser Stelle auf die Vereinfachung hinzuweisen, welche durch sie gerade die analytische und graphische Behandlung von Wechselstromerscheinungen erfährt.[2])

---

1) Die Herleitung erinnert übrigens an diejenige, welche Hr. P. Steinmetz in seinem Werk: Theorie und Berechnung der Wechselstromerscheinungen, p. 472, unter Benutzung der Theorie der komplexen Größen gibt.

2) Vgl. z. B. Fr. Punga, Zeitschr. f. Elektrotechnik, 19. (42, 43.) 1901. Diese Darstellung hätte an Einfachheit erheblich gewonnen, wenn der Verfasser die oben genannte Identität an die Spitze der Entwicklung gestellt hätte.

(Eingegangen 23. September 1903.)

62. The Expansion-Work of a Dissociating Gas.

By J. E. Trevor in Ithaka U. S. A.

Suppose a gas subject to binary dissociation of the type represented by

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$

both of the constituents, e. g. N_2O_4 and NO_2, being assumed to exhibit the behavior of ideal gases. In Gibbs' theory, the molecular potential of the j-th constituent in the reacting mixture is (Gibbs' equation 268),

$$(1) \qquad \lambda_j = R\Theta \log \frac{p_j}{R} - C_{pj}(\Theta \log \Theta - \Theta) - \Theta \eta_{0j} + E_{0j},$$

where Θ is the absolute temperature, R the molecular gas-constant, p_j the partial pressure and C_{pj} the molecular heat-capacity at constant pressure of the constituent, and E_{0j} and η_{0j} the molecular energy and entropy constants of the constituent. According to the Gibbsian theory, these molecular potentials of the constituents are subject to the relation

$$(2) \qquad \lambda_1 = 2\lambda_2.$$

Now we have

$$p_1 = n_1 \frac{R\Theta}{v}, \quad p_2 = n_2 \frac{R\Theta}{v},$$

where v is the volume of the gas-mixture; whence, on addition, by Dalton's law,

$$(3) \qquad p = (n_1 + n_2)\frac{R\Theta}{v},$$

p denoting the total pressure of the gas in dissociation equilibrium. In consequence,

$$\frac{p_j}{p} = \frac{n_j}{n_1 + n_2}$$

$$(4) \qquad p_j = C_j p.$$

The quantity C_j may be termed the molecular concentration of the j-th constituent. This equation (4) serves to eliminate

the partial pressures from (2), whereupon we obtain the equation for dissociation equilibrium in the form

$$\log \frac{C_2^2}{C_1} = \log \frac{R}{p} + \frac{2C_{p2} - C_{p1}}{R} \log \Theta - \frac{(2C_{p2} - C_{p1}) - (2\eta_{02} - \eta_{01})}{R} - \frac{2E_{02} - E_{01}}{R\Theta}.$$

Noting that $2C_{p2} - C_{p1} = R$, and setting

$$-1 + \frac{2\eta_{02} - \eta_{01}}{R} = \log A, \quad 2E_{02} - E_{01} = Q_v,$$

this equation may be written

$$\log \frac{C_2^2}{C_1} = \log \frac{AR\Theta}{p} - \frac{Q_v}{R\Theta}, \tag{5}$$

where A and Q_v are constants.

I propose, now, to utilize this relation for the calculation of the isothermal expansion-work of the gas between given limits of the degree of its dissociation, and for the calculation of the expansion-work when the temperature is changed under the condition of a constant degree of dissociation being maintained.

Denoting by α the degree of dissociation $n_2/(2n_1 + n_2)$, and by N_1 the number of molecular weights when the entire mass is reckoned as composed solely of the first constituent, the isothermal expansion-work in question is to be obtained by effecting the indicated integration in

$$-(W_{12})_{\Theta, N_1} = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} p(\alpha, \Theta) \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} v(\alpha, \Theta, N_1)\, d\alpha. \tag{6}$$

We require first to find the forms of the functions p and $\partial v / \partial \alpha$.

The first of these is found as follows. The equations

$$\alpha = \frac{n_2}{2n_1 + n_2}, \qquad C_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

may be written

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{2\alpha}{1 - \alpha}, \qquad C_1 = \frac{1}{1 + n_2/n_1};$$

whence

$$C_1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}. \tag{7}$$

Further, since $C_1 = 1 - C_1$, we have

$$C_2 = \frac{2\alpha}{1+\alpha}, \tag{8}$$

and so

$$\frac{C_2^2}{C_1} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

This in (5) yields

$$\log \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = \log \frac{A R \Theta}{p} - \frac{Q_v}{R\Theta};$$

whence

$$p = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2} \frac{A R \Theta}{e^{Q_v/R\Theta}}, \tag{9}$$

which gives the desired form of the function $p(\alpha, \Theta)$.

To find the form of $\partial\alpha/\partial v$, we proceed as follows. Equation (3),

$$p v = (n_1 + n_2) R \Theta,$$

may be written

$$v = \frac{N_1 (1+\alpha) . R\Theta}{p};$$

whereupon elimination of p between this and (9) yields

$$v = \frac{N_1}{A} \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \cdot e^{Q_v/R\Theta}; \tag{10}$$

whence

$$\frac{\partial v}{\partial \alpha} = \frac{N_1}{A} \cdot \frac{4\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} \cdot e^{Q_v/R\Theta}. \tag{11}$$

Substituting (9) and (11) in equation (6), and reducing, we find

$$\left\{\begin{aligned} -(W_{12})_{\Theta, N_1} &= 2 N_1 R \Theta \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{d\alpha}{\alpha - \alpha^2} + N_1 R \Theta \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\alpha \\ &= N_1 R \Theta \left\{ 2 \log \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{\alpha_1 - 1}{\alpha_2 - 1} \right) + (\alpha_2 - \alpha_1) \right\}, \end{aligned}\right. \tag{12}$$

which is the answer to our first problem.

Our second problem consists in effecting the integration in

$$-(W_{12})_{\alpha, N_1} = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} p(\alpha, \Theta) \cdot \frac{\partial}{\partial \Theta} v(\alpha, \Theta, N_1) \, d\Theta. \tag{13}$$

By differentiation of (10) we find

$$\frac{\partial v}{\partial \Theta} = - \frac{N_1}{A} \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \frac{Q_v}{R\Theta^2} e^{Q_v/R\Theta}; \tag{14}$$

and, on substituting (9) and (14) in (13), and reducing,

$$\left\{ \begin{aligned} -(W_{12})_{\alpha, N_1} &= -N_1(1+\alpha)Q_v \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} d \log \Theta \\ &= N_1(1+\alpha)Q_v \log \frac{\Theta_1}{\Theta_2}. \end{aligned} \right. \tag{15}$$

This is the answer to the second problem.

Cornell University. Ithaca, N. Y., September 1903.

(Eingegangen 23. September 1903.)

63. Über einen Versuch der Ausmessung von Sternspektrogrammen nach der objektiven Methode der Wellenlängenbestimmung.

Von **Eduard Haschek** und **Karl Kostersitz** in Wien.

Die großen Vorteile der objektiven Methode der Ausmessung von Spektrogrammen, welche von F. Exner und E. Haschek angegeben[1]) wurde und über welche einer von uns bereits im Astrophysical Journal berichtet hat[2]), ließen es uns von Interesse erscheinen, einen Versuch der Anwendung dieser Methode auch auf Ausmessung von Sternspektrogrammen zu machen, da die bisher allgemein übliche Methode der Ausmessung mit dem Mikroskop unverhältnismäßig viel Zeit und Mühe, sowohl für die Einstellungen und Ablesungen am Mikroskop, als auch für die daran sich anschließenden Rechnungen, erfordert und die Augen übermäßig anstrengt. Es war daher für uns von außerordentlich großem Wert, daß uns durch die besondere Güte der Herren Geheimrat Prof. Dr. H. C. Vogel, Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam, und Prof. Dr. W. W. Campbell, Direktor des Lick-Observatory auf Mount-Hamilton, einige Sternspektrogramme für unseren Zweck zur Verfügung gestellt wurden, und wir möchten es nicht unterlassen, vor allem den beiden genannten Herren auch an dieser Stelle unseren allerwärmsten Dank für das uns erwiesene liebenswürdige Entgegenkommen hiermit auszusprechen. Von Hrn. Geheimrat Vogel erhielten wir zwei Kopien eines Spektrogrammes von γ-Cygni; Direktor Campbell sandte uns drei Originalspektrogramme von α-Canis minoris, ε-Leonis und ε-Pegasi.

---

1) F. Exner und E. Haschek, Wien. Ber. **104**. p. 909. 1895.

2) Karl Kostersitz, „On a new objective Method for the Measurment of Spectrograms“, Astroph. Journ. **16**. p. 262. 1902.

Eine eingehende Berichterstattung über unsere Arbeit und deren Ergebnisse würde den uns hier zur Verfügung stehenden Raum weit überschreiten; wir beschränken uns daher jetzt auf eine kurze vorläufige Mitteilung und behalten uns vor, an anderem Orte ausführlichen Bericht zu geben.

Das von uns ausgemessene Spektrogramm von γ-Cygni ist eine Reproduktion (Diapositiv) einer von G. Eberhard mit dem Spektrograph IV des Potsdamer Astrophysikal. Observatoriums am 8. November 1902 um 6 Uhr 48 Min. mitteleuropäischer Zeit gemachten Aufnahme. Dieses reproduzierte Spektrogramm wurde zunächst mit einem Projektionsapparat auf einem Schirm mit einer willkürlichen *linearen* Skala in 27facher Vergrößerung entworfen. Die Stellung der Linien auf der Skala wurde in fünf voneinander unabhängigen Ablesungen bestimmt und die erhaltenen Mittelwerte mit Hilfe der J. Hartmannschen Formel (unter Benutzung von 3 Konstanten) auf Wellenlängen umgerechnet (Vergleichsspektrum Fe).

Wie bei der Ausmessung mit dem Mikroskop hatten wir also bei diesem ersten Versuche auch noch die nachträgliche Reduktion der Ablesungen auf Wellenlängen rechnerisch auszuführen. Nichtsdestoweniger war der Zeitgewinn auch bei diesem Vorgange schon ein sehr bedeutender infolge der Möglichkeit einer sehr raschen und sicheren Ablesung der einzelnen Linien, nicht zu reden von der großen Bequemlichkeit der Ablesearbeit und dem durch das projizierte Bild gegebenen schönen Überblick über das ganze Spektrum.

In ihrem vollen Umfange, also mit direkter Ablesung der Wellenlängen auf dem Projektionsschirm, brachten wir hingegen die objektive Methode der Ausmessung bei den Spektrogrammen des Lick-Observatory (Originalnegative, aufgenommen mit dem Mills-Spektrograph am 36″ Refraktor des Lick-Observatory, Vergleichsspektrum Fe) zur Anwendung, indem wir uns für diese Spektrogramme zunächst eine für die Dispersion des Mills-Spektrograph gerechnete Skala anfertigten, an welcher wir bei richtiger Justierung des Apparates unmittelbar die Wellenlängen der einzelnen Linien ablesen konnten. Auch diese Ausmessung erfolgte in fünf voneinander unabhängigen Lesungen, und zwar unter Verwendung einer $33^1/_2$ fachen Vergrößerung. Selbstverständlich mußte diese Art

der Ablesung unverhältnismäßig rascher und einfacher zum Ziele führen, da ja jede weitere Rechnung (abgesehen von der Mittelbildung) entfiel.

Als wahrscheinliche Fehler unserer Messungen ergaben sich folgende Werte (in Å.-E.), welche wir aus einer kleineren Anzahl von willkürlich herausgegriffenen Linien abgeleitet haben:

	Für die einzelne Ablesung	Für das Resultat
γ-Cygni	± 0,025	± 0,008
α-Can. min.	± 0,032	± 0,017

Nach diesem außerordentlich günstigen Ergebnisse in bezug auf die Meßgenauigkeit hielten wir uns für berechtigt, die gemessenen Wellenlängen mit Linien der bekannten Elemente zu identifizieren und benutzten dazu die von F. Exner und E. Haschek herausgegebenen Tabellen der Funken- und Bogenspektra der Elemente.[1]) Detaillierte Angaben unter Mitteilung von ausführlichen Tabellen für die gemessenen Spektrogramme behalten wir uns für unseren ausführlichen Bericht vor und wollen hier nur kurz folgende allgemeine Resultate erwähnen, wobei wir uns auf die Sterne γ-Cygni und α-Canis minoris beschränken.

In dem Spektrogramm von γ *Cygni* (Spektralklasse IIa nach Vogel) haben wir im ganzen 139 gut bestimmbare Linien gemessen (unter Weglassung einer Anzahl von schlecht definierten, unbestimmten Linien). Nur zwei von diesen Linien waren in den Tabellen von Exner und Haschek nicht aufzufinden; an den übrigen 137 Linien konnten Identifikationen mit den Spektren von 38 Elementen ausgeführt werden. Als sicher vorhanden wurden nachgewiesen: Fe, Cr, Ca, H, Ti, Va und die 14 Elemente aus der Gruppe der seltenen Erden. Ferner scheint noch C in der Atmosphäre von γ-Cygni, und zwar in einem solchen Zustande vorhanden zu sein, daß das Linienspektrum dieses Elementes sichtbar wird. Die übrigen Identifikationen lassen nur auf das Vorhandensein von Spuren der identifizierten Elemente schließen.

---

1) Wien, Verlag von Deuticke, 1902 und 1904.

Das Spektrogramm von *α-Canis minoris*[1]) (Spektralklasse Ia3 nach Vogel) ergab bei Messung von 195 gut bestimmbaren Linien, von welchen 10 in den Tabellen von F. Exner und E. Haschek nicht aufzufinden waren, Identifikationen mit 24 Elementen. Als sicher vorhanden können die folgenden 16 Elemente angenommen werden: Fe, Cr, Mn; Ca, Sr, Mg; Ti, Va, Zr; Ce, La, Pr, Nd, Sa, Y, Sc.

Aus dem allgemeinen Aussehen der von uns untersuchten Sternspektra sowie aus gewissen speziellen Erscheinungen glauben wir noch eine Reihe von Schlüssen auf die *Konstitution der Sterne* ziehen zu können; wir haben die Absicht, auch hierauf noch in unserer späteren Publikation ausführlich zurückzukommen.

Sowohl das Spektrogramm von γ-Cygni, wie auch jenes von α-Can. min. zeigen Linienverschiebungen nach dem Dopplerschen Prinzip, aus welchen sich für die Geschwindigkeit der beiden Sterne im Visionsradius zur Zeit der gemachten Aufnahmen folgende Werte bestimmen ließen:

	relat. zur Erde	relat. zur Sonne	
γ-Cygni	+ 21,1	+ 4,9	km pro Sekunde
α-Can. min.	− 34,4	− 7,4	„ „ „

Als eine nicht zu übersehende Bemerkung fügen wir schließlich noch folgendes bei: Unsere Ausmessungen wurden nur mit Hilfe einer provisorischen Anordnung des Apparates ausgeführt und wollen nur als ein erster Versuch betrachtet sein; es unterliegt also auch gar keinem Zweifel, daß die mit der objektiven Meßmethode bei Ausmessung von Sternspektrogrammen zu erzielende Genauigkeit noch einer *sehr* erheblichen Steigerung fähig ist, wenn die Messungen mit einer definitiven und mechanisch präziseren instrumentellen Anordnung ausgeführt werden, als sie uns für unseren Versuch zur Verfügung stand.

Wien, II. Physik. Inst. der Universität.

---

1) Aufgenommen am 26. Septbr. 1899, um 7 Uhr 34,1 Min. Mount Hamilton.

(Eingegangen 24. September 1903.)

64. Sulla dispersione elettrica dei raggi X ottenuti mediante le scariche dei condensatori.

Di **Pietro Cardani** in Parma.

L'emissione dei raggi X da parte di un tubo Röntgen viene, come è noto, profondamente modificata inserendo nel circuito di scarica dell'apparecchio d'induzione, di cui il tubo fa parte, un tratto di scintilla. I raggi Röntgen prendono origine a pressioni molto più elevate di quelle alle quali di solito se ne avverte l'esistenza, mentre, se si opera con pressioni più basse, viene sensibilmente cambiata la natura dei raggi medesimi, i quali diventano più penetranti e quindi più difficile il loro assorbimento da parte dei mezzi che attraversano.

Lo studio di questo fenomeno è stato fatto da vari sperimentatori e con molta larghezza dal Winkelmann: nessuno però si è occupato di esaminare quali modificazioni venissero apportate all'emissione dei raggi Röntgen, cambiando gli elementi della scarica a cui i raggi medesimi sono dovuti.

Sotto questo punto di vista mi parve che dovesse presentare un particolare interesse l'uso delle scariche dei condensatori caricati da una ordinaria macchina elettrica. Anche in questo caso si aveva nel circuito ed in serie con il tubo un tratto di scintilla, ma mi sembrava che il fenomeno, per la stabilità che presentano alcuni degli elementi da cui dipendono le correnti fornite dai condensatori, dovesse presentarsi necessariamente meglio definito.

Con l'uso degli apparecchi di induzione il tratto di scintilla non rappresenta infatti che un fattore secondario della scarica che si manda attraverso al tubo; invece con l'uso del condensatore caricato da una macchina elettrostatica, esso ne diventa il fattore principale, perchè da esso solo dipende la differenza di potenziale che si deve stabilire tra le armature affinchè la scarica si produca.

Oltre di ciò l'uso del condensatore permette, con opportune modificazioni della sua capacità, di poter, con una medesima differenza di potenziale tra le armature, impegnare nella scarica quantità di elettricità le quali sono tra loro in rapporti ben definiti e costanti.

Ho per queste considerazioni intrapreso una serie di ricerche sui raggi Röntgen ottenuti mediante le scariche dei condensatori: ed in questa nota riferirò intanto i risultati ai quali sono pervenuto relativi alla dispersione elettrica che i raggi medesimi possono determinare nelle varie condizioni in cui si compie la scarica da cui prendono origine.

La disposizione sperimentale adoperata è facile a comprendersi: due batterie, ciascuna di 10 condensatori cilindrici di grande modello e tra loro eguali, erano disposte in cascata con le armature esterne riunite tra loro. Le armature interne comunicavano da una parte con i poli di una macchina elettrostatica Holtz-Voss e dall'altra con il circuito di scarica. La capacità delle batterie poteva regolarsi facilmente col numero dei condensatori che prendevano parte alla scarica.

Nel circuito che riuniva le armature interne si trovava lo spinterometro principale (che indicherò con la lettera S) ed il tubo da cui partivano i raggi X: in derivazione agli elettrodi del tubo un secondo spinterometro (che indicherò con la lettera s) ed un tubo sottile di vetro ripiegato ad U e contenente dell'acqua.

È chiaro che con tale disposizione il potenziale di scarica era quello dovuto alla distanza esplosiva dello spinterometro S, mentre la differenza di potenziale massima, che si raggiungeva tra gli elettrodi del tubo, poteva misurarsi dalla scintilla laterale equivalente che si osservava nello spinterometro s. Per modificare la distanza esplosiva in s, e per ciò la differenza di potenziale agli elettrodi del tubo, bastava modificare la distanza esplosiva in S; ma nel confrontare i risultati io ho naturalmente tenuto conto principalmente della scintilla dello spinterometro s. Del resto, dentro i limiti, nei quali furono contenute le presenti ricerche, le due scintille in S ed in s risultarono sempre sensibilmente eguali.

Per la misura della dispersione elettrica prodotta dai raggi *X* ho adoperato un elettrometro del **Mascart**, chiuso in una cassetta di legno foderata di lastra di piombo di circa 3 mm. di spessore. Nella stessa cassetta unito con l'ago dell'elettrometro si trovava un disco di rame disposto verticalmente ed accuratamente isolato che doveva essere esposto all'azione dei raggi *X*; e vi si trovava ancora una pila di 5 elementi Volta che serviva per dare al disco ed all'ago dell' elettrometro la carica iniziale.

Le pile di carica dei quadranti dell' elettrometro erano invece al di fuori della cassetta foderata di piombo: ma per evitare qualsiasi azione elettrostatica esterna, tanto la cassetta con l'elettrometro quanto le pile di carica dei quadranti, erano rinchiuse dentro una grande cassa di legno tutta tappezzata di grossa stagnola. Opportune aperture circolari praticate nei due involucri permettevano da una parte di poter fare le letture delle deviazioni dell'ago con cannocchiale e scala e dall'altra di far giungere sul disco di rame i raggi *X* emessi dal tubo. L'apertura della cassa esterna prospiciente il tubo era chiusa da una lamina sottile di alluminio.

La comunicazione dell' ago dell' elettrometro, e per ciò anche del disco di rame, o con la pila di carica contenuta nella cassetta o con la terra, si operava dall' esterno con un congegno facile ad immaginarsi.

L'isolamento dell' ago e del disco di rame era in così eccellenti condizioni da esser necessario qualche minuto per poter osservare una perdita della carica corrispondente ad una divisione della scala: la deviazione iniziale dovuta ai 5 elementi Volta si aggirò sempre intorno alle 150 divisioni.

I risultati che riferirò in seguito sono stati ottenuti adoperando due ottimi tubi *focus* di forma sferica di circa 14 cm. di diametro: del resto anche altri tubi di minore capacità non hanno dimostrato comportamento dissimile. La macchina elettrica venne poi sempre caricata in modo che l'armatura negativa delle batterie fosse dalla parte del catodo; lo spinterometro *S* trovavasi inserito in questo tratto del circuito.

Prima di procedere ad esperienze definitive ho voluto naturalmente risolvere la questione, che può considerarsi come fondamentale riguardo al metodo adoperato in queste ricerche: esaminare, cioè, se la dispersione prodotta dalle scariche successive che attraversano il tubo si mantenesse, per una data condizione di cose, sufficientemente costante: poteva infatti sorgere il dubbio che in un fenomeno sotto tanti aspetti mutevole, come quello della scarica nei gas rarefatti, ciò non avvenisse, tanto più essendo noto che i tubi Röntgen si modificano per il continuato passaggio delle scariche.

La proporzionalità tra la dispersione elettrica ed il numero delle scintille che, lasciando immutati tutti gli altri elementi del circuito, si mandavano attraverso al tubo, è stata sempre verificata dall' esperienza meglio di quanto potevasi presupporre; non solo, ma la dispersione elettrica riprese il medesimo valore anche quando, dopo una serie di misure nelle quali i vari elementi della scarica erano stati cambiati, si ritornava alle condizioni iniziali.

— —

Nei seguenti prospetti sono riassunti i risultati di due delle tante serie di esperienze fatte: ogni numero rappresenta la media di almeno tre misure: i valori ottenuti sono stati sempre molto concordanti tra loro. Di solito in ogni serie si cominciava dalla distanza esplosiva di 5 mm. nello spinterometro principale S e si proseguiva di mezzo in mezzo centimetro sino alla maggiore distanza esplosiva che si poteva raggiungere: dopo di che si ripetevano le misure in ordine inverso per vedere se le condizioni del tubo fossero rimaste immutate. Indi si modificava la capacità e si ricominciava da capo. Dopo ogni misura l'elettrometro veniva ricaricato.

Ad ogni distanza esplosiva di S ho misurato inoltre quella in s: fino a 3 o 4 cm. queste due distanze esplosive si mantennero, come ho detto più sopra, sensibilmente eguali: per distanze esplosive maggiori (delle quali però molto raramente mi sono servito), la lunghezza della scintilla s aumentava molto meno rapidamente di quella in S.

Nella prima colonna verticale è indicato il numero N delle bottiglie di ciascuna batteria a cui la scarica era dovuta: nelle

altre colonne le dispersioni osservate all' elettrometro e riferite ad una sola scarica. In testa alle colonne medesime sono riportati i valori della lunghezza della scintilla *s*.

Tubo Focus No. 1.
(Distanza dell' anticatodo dal disco di rame m. 0,50)

N	mm. 5	mm. 10	mm. 15	mm. 20	mm. 25	mm. 30	mm. 35
1	0,0	1,5	5,3	14,0	26,0	39,0	51,5
2	0,0	3,0	10,5	25,0	42,0	70,0(?)	
4	0,0	5,8	18,0	37,0	60,0(?)		
6	0,0	7,8	22,8	47,5			
8	0,0	9,6	26,8	50,0			
10	0,0	10,7	29,1	51,0			

Tubo Focus No. 2.
(Distanza dell' anticatodo dal disco di rame m. 1,25)

N	mm. 5	mm. 10	mm. 15	mm. 20	mm. 25	mm. 30	mm. 35
1	0,0	1,3	5,5	12,5	19,5	31,0	(?)
2	0,0	2,7	11,5	24,0	35,0	(?)	(?)
4	0,0	5,1	19,0	39,8	53,7	(?)	(?)
6	0,0	6,8	26,5	49,0	69,0	(?)	
8	0,0	8,0	33,0	56,5			
10	0,0	9,0	38,0	60,0			

Dai precedenti prospetti possono trarsi facilmente alcune interessanti conseguenze.

Dall' esame dei valori riportati nelle colonne verticali appare anzitutto manifesto che la dispersione elettrica cresce da principio in modo sensibilmente proporzionale alla capacità del condensatore a cui la scarica è dovuta, specialmente se si opera con piccole distanze esplosive: indi, con il crescere della quantità di elettricità che prende parte al fenomeno, la dispersione elettrica prodotta dai raggi *X* cresce meno rapidamente di quanto vorrebbe la legge di proporzionalità e tende verso un valore massimo che dipende dalla distanza esplosiva.

Questo risultato merita particolare attenzione specialmente se si tiene conto che invece esiste, come si disse, una rigorosa proporzionalità tra la dispersione elettrica ed il numero delle scariche che nelle stesse condizioni del circuito attraversano il

tubo. Si può dunque concludere che gli effetti relativi alla dispersione elettrica per mezzo dei raggi *X* non sono i medesimi, quando la stessa quantità di elettricità con la stessa differenza di potenziale agli elettrodi attraversi il tubo in un certo numero di scariche separate ovvero in una scarica sola, come apparentemente è quella che si compie nel tempo brevissimo in cui dura una scintilla.

Ciò molto probabilmente dipende da quel processo di ricostituzione spontanea degli elementi neutri da parte dei joni esistenti nell' aria jonizzata, processo che, come è noto, cresce con il quadrato del numero dei joni di una data specie che si trovano in un determinato volume. Le scariche dei condensatori per la loro brevissima durata dànno origine ad una emissione di raggi *X* quasi istantanea e ad una analoga produzione di joni. Il numero di questi ultimi cresce proporzionalmente alla quantità di elettricità che prende parte alla scarica, quando, ben si intende, rimangano invariate tutte le altre condizioni: ma la dispersione elettrica non varia proporzionalmente al numero totale dei joni prodotti ma bensì alla differenza tra questo numero e quello dei joni che spontaneamente si ricombinano nell' intervallo di tempo in cui la jonizzazione dal valore massimo raggiunto nell'atto della scarica si riduce sensibilmente a zero. Finchè questo processo di ricombinazione spontanea si mantiene trascurabile, ciò che ha luogo se le scariche producono un numero di joni relativamente piccolo e quindi se si adoperano piccole capacità e piccole distanze esplosive, la dispersione elettrica risulta proporzionale al numero dei joni prodotti e per ciò anche alla quantità di elettricità che attraversa il tubo: ma se il processo di ricombinazione diventa rilevante, ciò che ha luogo se le scariche producono un numero di joni relativamente grande e quindi se si adoperano grandi capacità e grandi distanze esplosive, l'incremento della dispersione elettrica con il crescere della quantità di elettricità deve rendersi sempre meno sensibile, così che la dispersione deve tendere verso un valore limite, come appunto viene dimostrato dall' esperienza.

Se invece si mettono tra loro a confronto i valori che si trovano su ciascuna linea orizzontale dei prospetti più sopra

riportati, si vede che la dispersione elettrica cresce molto rapidamente con la distanza esplosiva e quindi anche con la differenza di potenziale agli elettrodi: anzi si può dire che, se si opera con piccole capacità, la dispersione cresce molto sensibilmente con il quadrato della distanza esplosiva, purchè questa distanza si conti da quel valore (nel caso dei tubi adoperati 5 mm) al disotto del quale, non passando più la scarica attraverso al tubo, cessa anche l'emissione dei raggi *X*.

Se la differenza di potenziale agli elettrodi crescesse proporzionalmente alla distanza esplosiva, si potrebbe quindi concludere che, almeno con l'uso di piccole capacità, la dispersione elettrica aumenterebbe proporzionalmente all' energia disponibile tra gli elettrodi del tubo: ma, come è noto, la differenza di potenziale cresce molto meno rapidamente della distanza esplosiva, così che la legge che lega la dispersione elettrica e l'energia disponibile diventa molto più complessa.

In generale si può asserire che la dispersione elettrica cresce con l'energia disponibile più rapidamente di quel che vorrebbe la legge di proporzionalità: la qual cosa significa che con l'aumentare della differenza di potenziale agli elettrodi, e quindi con l'aumentare della velocità dei raggi catodici, va pure aumentando sempre più quella parte dell' energia disponibile che viene trasportata con i raggi del Röntgen è determina la dispersione elettrica.

Oltre dei due elementi finora considerati, un terzo elemento della scarica esercita una notevole influenza sulla dispersione elettrica ed è la sua forma. L'inserzione di un tubo Röntgen in un circuito di scarica di un condensatore rende la scintilla sibilante, poco luminosa e poco rumorosa, cioè di natura analoga a quelle che si ottengono inserendo nel circuito medesimo una forte resistenza. E noto che in tali condizioni la scintilla è intermittente, costituita cioè da un numero più o meno grande di scintille parziali, a cui appunto si deve il carattere sibilante della scarica.

Ma per ogni tubo sembra che vi sia una distanza esplosiva critica, oltre la quale la scarica abbandona quasi bruscamente questi caratteri per presentarsi sotto l'aspetto ordinario: dal rumore prodotto essa sembra unica e diventa

nello stesso tempo molto più rumorosa e luminosa. Nel tubo Focus No. 2 questa distanza critica era di circa 32 mm. Ora, per distanze esplosive minori di 32 mm. i valori della dispersione elettrica si mostrarono tra loro concordantissimi per ogni scarica e sono quelli già riportati: ma per distanze esplosive superiori, quando cioè la trasformazione della scarica era avvenuta, i risultati si presentarono invece molto variabili (e per questo ho posto nel prospetto dei punti interrogativi), ma molto minori dei precedenti: per es., con la distanza esplosiva di 35 mm. la dispersione elettrica, che si osservava, era di pochissime divisioni, di solito meno di 15. Alla distanza esplosiva critica i valori dipendevano dalla forma che accidentalmente prendeva la scarica, e mentre talvolta si avevano deviazioni dell' ago dell' elettrometro di più che 35 divisioni, altre volte si avevano deviazioni di 4 o 5 divisioni: e dal rumore della scarica si poteva dire a priori quali erano le scintille più attive e quali le meno attive.

Questo risultato io credo debba attribuirsi, piuttosto che all' emissione di raggi più penetranti (e quindi meno atti alla jonizzazione dell' aria ed alla conseguente dispersione elettrica) alla grande differenza che nei due casi deve aversi nell'intensità massima raggiunta dalla corrente. E noto infatti che, crescendo l'intensità della corrente che attraversa il tubo, si ottiene un effetto analogo a quello che si avrebbe con un aumento nella pressione del gas: or bene, quando la scintilla si presenta come unica, e cioè molto luminosa e rumorosa, si vede comparire nel tubo una luce bianchiccia, come cioè se il tubo fosse ricondotto in uno stadio meno inoltrato della radiazione catodica, per il quale dovrebbe esser minore la quantità dei raggi *X* emessi e per ciò anche minore la dispersione elettrica.

Riassumendo si può dire che, per ottenere con le scariche dei condensatori la maggiore dispersione elettrica, non convengono le grandi capacità, ma conviene suddividere la stessa quantità di elettricità in un gran numero di scariche, mentre per quanto riguarda la distanza esplosiva non bisogna eccedere quella distanza critica per la quale la forma della scintilla assume quel notevole cambiamento di cui si è più sopra parlato.

Le esperienze del Righi, del Donati, etc. hanno messo in piena evidenza la proporzionalità tra gli effetti fotografici dei raggi X e la dispersione elettrica. In accordo con questa legge sono stati i risultati fotografici ottenuti producendo con il tubo Focus No. 2 sulla medesima lastra due radiografie dello stesso oggetto (un portamonete), l'una con 50 scariche e 25 mm. di distanza esplosiva, l'altro pure con 50 scariche ma con 35 mm. di distanza esplosiva. La prima immagine apparve incomparabilmente più intensa della seconda.

Si può dunque affermare che quelle stesse condizioni che dalle presenti ricerche risultano come le più favorevoli per la dispersione elettrica mediante i raggi X ottenuti con le scariche dei condensatori, lo sono pure per le azioni fotografiche.

Nello studio completo dell' argomento, che già ho condotto a buon punto, saranno meglio precisate molte altre circostanze che potranno forse condurre a più esatte interpretazioni di molti fenomeni che si osservano nell' uso pratico dei tubi del Röntgen eccitati dagli ordinari apparecchi d'induzione.

(Eingegangen 24. September 1903.)

65. Entropie und innere Reibung.

Von **B. Weinstein** in Charlottenburg.

Szily, Clausius und Boltzmann haben nachgewiesen, daß man aus den bekannten Prinzipien der Mechanik für Bewegungen, wie wir solche den Molekülen der Körper zuschreiben, einen Satz ableiten kann, der unter gewissen Voraussetzungen sich als der Carnot-Claususche Satz für umkehrbare Vorgänge deuten läßt. Sei δs die einem System während der Änderung seines Bewegungszustandes, der durch die mittlere lebendige Kraft $\overline{T}$ bestimmt ist, zugeführte Energie und i die Dauer dieser Änderung, so hat man

$$\frac{\delta s}{\overline{T}} = 2\,\delta\,[\log(\overline{T}i)]\,.$$

Aus dem Beweise, den ich selbst in meinem Buche über Thermodynamik [1]) für diesen Satz gegeben habe, erhellt die zweifellose Bedeutung der Größe i als der vorbezeichneten Dauer. Diese Größe hängt also eigentlich mit der Bewegung der Teilchen des Systems gar nicht zusammen. Sie muß nur so beschaffen sein, daß auch während dieses Überganges die Teilchen ihre Geschwindigkeiten gehörig ausgleichen, bzw. jedes Teilchen alle möglichen Geschwindigkeiten annehmen kann. Dadurch ist die untere Grenze festgesetzt. Bezeichnet man mit τ die mittlere Bewegungsdauer eines Teilchens zwischen zwei Anstößen, oder falls Anstöße nicht stattfinden, die mittlere Schwingungszeit, so wird man $i = \nu\,\tau$ setzen können. Da τ sehr klein ist, wird ν groß sein, und es wird

$$\frac{\delta s}{T} = 2\,\delta\,[\log(T\nu\,\tau)]\,.$$

Üblichen Hypothesen entsprechend setzen wir, wenn die Energiezufuhr als Wärmezufuhr δQ betrachtet, und mit ϑ die absolute Temperatur bezeichnet wird,

---

1) B. Weinstein, Thermodynamik 1. p. 31 f.

$$\delta \varepsilon = J \delta Q, \qquad \overline{T} = R' \vartheta$$

und erhalten für die Entropieänderung δS

$$\delta S = \frac{2}{J} R' \delta [\log (R' \vartheta \nu \tau)]. \tag{1}$$

Diese Gleichung, wenn auch in etwas anderer Form, habe ich in meinem genannten Buche, benutzt um eine Formel für die innere Reibung bei Gasen abzuleiten, welche, wie dort nachgewiesen worden ist, sich auffallend genau an die Erfahrung anschließt [1]), und namentlich auch die Abhängigkeit von der Atomzahl und dem Molekulargewicht feststellt. Die Ableitung beruht auf einer Berechnung von ν und von τ. Was die Ermittelung der ersteren Größe anbetrifft, so weiß ich auch jetzt keinen neuen Weg hierfür anzugeben. Bezeichnet v das spezifische Volumen des Systems, so fand sich ν proportional $v^{-2/3} m^{-2/3}$, woselbst m die Masse eines Moleküls bedeutet. Die Größe τ ist nach den bekannten Formeln für die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle abgeleitet. Im zweiten Bande des gleichen Werkes [2]) habe ich nun eine Theorie der festen Körper mitgeteilt, die sich gleichfalls sehr gut an die Erfahrung anschließt. [3]) Die Formeln dieser Theorie sind allgemeiner als die benutzten der Theorie der Gase, welche von ihnen einen Spezialfall bilden, ich will daher diese allgemeineren Formeln auch für die obige Berechnung benutzen, teils um eine Stütze für jene Reibungsformeln zu gewinnen, denen ich eine größere Bedeutung zuschreiben muß, teils um zu zeigen, wie sie etwa noch zu korrigieren sein könnten.

Wenn ein Molekül, ohne anzustoßen, eine mittlere Weglänge A' und Bewegungsdauer τ', dagegen zwischen zwei Anstößen eine mittlere Weglänge A und Bewegungsdauer τ hat, so wird unter der Annahme einfacher Schwingungen, indem noch N die Zahl der Moleküle in der Masseneinheit angibt

$$\vartheta = \frac{1}{R'} \frac{N m}{2} \frac{A^2}{\sin^2 \frac{2\pi}{\tau'} \frac{\tau}{4}} \left(\frac{2\pi}{\tau'}\right)^2 \left(1 + \frac{\sin \frac{2\pi}{\tau'} \frac{\tau}{2}}{\frac{2\pi}{\tau'} \frac{\tau}{2}}\right).$$

---

1) l. c. 1. Abschnitt 32 u. 41.

2) l. c. 2. Abschnitt 63.

3) l. c. 2. Abschnitt 64.

Von der Größe $(2\pi/\tau')^2$ ist an gleicher Stelle bewiesen, daß sie allein als Funktion von $v^{1/3}$ dargestellt werden kann, so daß ist

$$\left(\frac{2\pi}{\tau'}\right)^2 = \psi(v^{1/3}).$$

Die obigen Gleichungen dienen nun zur Berechnung von τ. Setzt man

$$\frac{1}{R'} N m A^2 = \mu, \qquad \frac{\pi \tau}{\tau'} = \varphi,$$

so daß wird

$$\vartheta = \mu \psi \frac{1}{1 - \cos\varphi}\left(1 + \frac{\sin\varphi}{\varphi}\right),$$

so gibt die Umkehrung dieser transzendenten Gleichung

$$\tau^2 = \frac{\tau'^2}{\pi^2} \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} \frac{A_\varkappa \mu^\varkappa \psi^\varkappa}{\vartheta^\varkappa},$$

woselbst

$$A_1 = 4, \qquad A_2 = 0, \qquad A_3 = 0{,}09, \qquad A_4 = 0{,}016 \ldots$$

ist. Also zufolge des Wertes von τ'^2/π^2

$$\tau^2 = 4 \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} A_\varkappa \frac{\mu^\varkappa \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^\varkappa}. \tag{2}$$

Hiernach gibt das Entropieprinzip

$$\delta S = \frac{1}{J} R' \delta \left[\log\left(R'^2 \vartheta^2 a^2 v^{-4/3} m^{-4/3}\, 4 \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} A_\varkappa \frac{\mu^\varkappa \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^\varkappa}\right)\right]. \tag{3}$$

a ist die Proportionalitätkonstante für ν.

Bekanntlich ist nun bei Gasen

$$\delta S = \frac{1}{J} \delta [\log (\vartheta^{J c_v} v^R)], \tag{4}$$

wo c_v und R die übliche Bedeutung haben. Man hätte hiernach für Gase

$$\left\{ \begin{aligned} &\delta [\log (\vartheta^{J c_v} v^R)] \\ &= R' \delta \left[\log\left(R'^2 \vartheta^2 a^2 v^{-4/3} m^{-4/3}\, 4 \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} A_k \frac{\mu^\varkappa \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^\varkappa}\right)\right]. \end{aligned} \right. \tag{5}$$

Es kommt nun alles auf das Verhalten der Größe R' an. Diese Größe findet sich in der Gleichung für die innere poten-

tielle Energie. Nach meiner im dritten Kapitel des genannten Werkes dargelegten Theorie der Körper überhaupt ist diese innere potentielle Energie U

$$U = U_0 - pv + \tfrac{5}{3} R' \vartheta - \tfrac{2}{3} F,$$

woselbst U_0 ein Ausgangswert von U, und F Glieder bedeutet, die von der Stoßwirkung der Moleküle abhängen. Gilt für Gase die Boyle-Gay-Lussacsche Gleichung $pv = R\vartheta$, so wird

$$U = U_0 + (\tfrac{5}{3} R' - R)\vartheta - \tfrac{2}{3} F.$$

Somit haben wir

$$\tfrac{5}{3} R' - R = Jc_v$$

und wegen

$$c_p - c_v = \frac{R}{J}$$

$$R' = \tfrac{3}{5} Jc_p, \tag{6}$$

Hiernach wird R' keine Konstante sein. Nehmen wir jedoch diese Größe als konstant an, so ergibt die Gleichung (5)

$$(C\vartheta^{Jc_v} v^R)^{\frac{1}{2R'}} = R'\vartheta a v^{-2/3} m^{-2/3} 2 \sqrt{\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} A_\varkappa \frac{\mu^\varkappa \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^\varkappa}},$$

woselbst C ein Proportionalitätsfaktor ist. Somit wird

$$\sqrt{\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} A_\varkappa \frac{\mu^\varkappa \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^\varkappa}} = \frac{C^{\frac{1}{2R'}}}{R' a m^{-2/3}} \vartheta^{\frac{Jc_v}{2R'}-1} v^{\frac{R}{2R'}+2/3}.$$

Wir setzen

$$\frac{C^{\frac{1}{2R'}}}{R' a m^{-2/3}} = B$$

und beachten die Gleichung (6), so wird, indem

$$\frac{c_p}{c_v} = k$$

ist,

$$\sqrt{\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} A_\varkappa \frac{\mu^\varkappa \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^\varkappa}} = B\vartheta^{\frac{5-6k}{6k}} v^{\frac{9k-5}{6k}}. \tag{7}$$

In erster Näherung bleiben wir in der Summe beim ersten Gliede stehen und erhalten

$$2\sqrt{\mu} = B\,\vartheta^{\frac{5-3k}{6k}}\,v^{\frac{9k-5}{6k}},$$

also nach der Definition von μ

$$2\,A\sqrt{\frac{N m}{R'}} = B\,\vartheta^{\frac{5-3k}{6k}}\,v^{\frac{9k-5}{6k}}.$$

Hierin ist $2\,A$ die mittlere Weglänge; nennen wir diese $\bar{l}$, so wird also

$$\text{(8)}\qquad \bar{l} = B\sqrt{\frac{R'}{N m}}\,\vartheta^{\frac{5-3k}{6k}}\,v^{\frac{9k-5}{6k}}.$$

Nun ist nach $R' = \frac{3}{5}\,c_p = \frac{3}{5}\,(m\,c_p)\,m^{-1}$. Sei $m\,c_p = c_p'$, also

$$R' = \tfrac{3}{5}\,c_p'\,m^{-1},$$

so haben wir, da $N m = 1$

$$B\sqrt{\frac{R'}{N m}} = \frac{m\,C^{\frac{5m}{6c_p'}}}{a\,\frac{3}{5}\,c_p'\,m^{-2/3}}\sqrt{\tfrac{3}{5}\,c_p'\,m^{-1}} = m^{7/6}\,\frac{C^{\frac{5m}{6c_p'}}}{\frac{3}{5}\,a\,c_p'}\sqrt{\tfrac{3}{5}\,c_p'}.$$

Wir führen noch das Molekularvolumen $\mathfrak{v} = m\,v$ ein, setzen ferner

$$\text{(9)}\qquad \sqrt{\tfrac{3}{5}\,c_p'}\,a = \left(\frac{\pi}{8}\right)^{-1/2}(\bar{R})^{+1/2}\,e^{-\alpha}, \qquad C^{\frac{5}{6c_p'}} = e^{\beta m},$$

woselbst $\bar{R}$ die Gaskonstante ist und erhalten

$$\text{(10)}\qquad \bar{l} = \left(\frac{\pi}{8}\right)^{1/2}(\bar{R})^{-1/2}\,\vartheta^{\frac{5-3k}{6k}}\,\mathfrak{v}^{\frac{9k-5}{6k}}\,e^{\alpha+\beta m}\,m^{-\frac{2k-5}{6k}}.$$

Das ist genau dieselbe Gleichung für die mittlere Weglänge, wie ich sie in meinem genannten Buche auf anderem Wege abgeleitet habe.[1]) Also kehren auch alle für die innere Reibung dort angegebenen und experimentell geprüften Beziehungen wieder.

In zweiter Näherung ist zu beachten, daß $A_2 = 0$ ist, die Gleichung (7) gibt also

$$\sqrt{A_1\,\frac{\mu}{\vartheta} + A_3\,\frac{\mu^3\,\psi^2}{\vartheta^2}} = B\,\vartheta^{\frac{5-6k}{6k}}\,v^{\frac{9k-5}{6k}}$$

---

1) l. c. 1. p. 207. Gl. (16) und (17).

und wir hätten

$$\bar{l}\sqrt{1+\frac{A_3}{A_1}\frac{\mu^2\psi^2}{\vartheta^2}} = (B)\,\vartheta^{\frac{5-3k}{6k}}\,a^{\frac{9k-5}{6k}},$$

wo

$$(11)\qquad (B) = \left(\frac{\pi}{8}\right)^{1/2}(\bar{R})^{-1/2}\, e^{a+\beta m}\, m^{-\frac{2k-5}{6k}}$$

ist. Die Größe A_3/A_1 beträgt nur etwa 0,02. Die allein von v abhängen sollende Funktion ψ ist nicht bekannt, wir haben jedoch

$$\frac{\mu\,\psi}{\vartheta} = \frac{1}{R'}\,N\,m\,A^2\left(\frac{2\pi}{\tau'}\right)^2\frac{1}{\vartheta}.$$

Da nun die mittlere lebendige Kraft, wenn die Moleküle nicht ausschwingen, jedenfalls größer ist als wenn sie ausschwingen, so muß im allgemeinen $\mu\,\psi/\vartheta$ kleiner sein als 1. Also darf man die Quadratwurzeln entwickeln. Bleibt man bei den beiden ersten Gliedern stehen, und bezeichnet den ersten Näherungswert für $\bar{l}$ mit $\bar{l}'$, so wäre der zweite $\bar{l}''$

$$(12)\qquad \bar{l}' = \bar{l}\left(1-\frac{1}{2}\frac{A_3}{A_1}\frac{\mu^2\psi^2}{\vartheta^2}\right),$$

μ^2 ist proportional A^4; führen wir als ersten Näherungswert $\bar{l}'$ ein und beachten nur die Abhängigkeit von der Temperatur, so wäre

$$(13)\qquad \bar{l}' = \bar{l}\left(1-D\,\vartheta^{\frac{10-12k}{3k}}\right).$$

Da k stets größer ist als 1, so fällt das von der Temperatur abhängende Glied mit wachsender Temperatur, und da ferner D positiv ist, nimmt mit wachsender Temperatur $\bar{l}'$ rascher zu als $\bar{l}$.

Gehen wir nun auf den Reibungskoeffizienten über, so haben wir noch den Wert $\bar{u}$ der mittleren Geschwindigkeit zu berechnen. Dieser ist zunächst $2A/\tau$, also zufolge der Gleichung (2)

$$\bar{u} = \frac{A}{\sqrt{\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} A_k\frac{\mu^{\varkappa}\psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^{\varkappa}}}},$$

also wegen des Wertes von μ

$$(14)\qquad \mathfrak{a} = \frac{1}{\sqrt{\frac{N m}{R' \vartheta}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \sum_{\varkappa=3}^{\varkappa=\infty} \frac{A_\varkappa}{A_1} \frac{\mu^{\varkappa-1} \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^{\varkappa-1}}}}.$$

Bezeichnet z eine Zahl in der Nähe von 0,3 und d die Dichte, so ist bekanntlich der Reibungskoeffizient ϱ

$$\varrho = z\, d (\bar{l}) \mathfrak{a},$$

somit wird, indem wegen (7)

$$(15)\qquad \bar{l} = 2 \Lambda = \frac{B \vartheta^{\frac{5-3k}{6k}} v^{\frac{9k-5}{6k}}}{\sqrt{\frac{N m}{R'}} \sqrt{1 + \sum_{\varkappa=3}^{\varkappa=\infty} \frac{A_\varkappa}{A_1} \frac{\mu^{\varkappa-1} \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^{\varkappa-1}}}}$$

ist, der Reibungskoeffizient

$$(16)\qquad \varrho = \frac{z B}{\frac{N m}{R'}} \frac{\vartheta^{\frac{5}{6k}} v^{\frac{3k-5}{6k}}}{1 + \sum_{\varkappa=3}^{\varkappa=\infty} \frac{A_\varkappa}{A_1} \frac{\mu^{\varkappa-1} \psi^{\varkappa-1}}{\vartheta^{\varkappa-1}}}.$$

Hiernach haben wir als erste und zweite Näherung

$$(17)\qquad \varrho' = z B R' \vartheta^{\frac{5}{6k}} v^{\frac{3k-5}{6k}},$$

$$(18)\qquad \varrho'' = \varrho' \left(1 - \frac{A_3}{A_1} \frac{\mu^2 \psi^2}{\vartheta^2}\right)$$

oder auch

$$\varrho'' = \varrho' \left(1 - 2 D \vartheta^{\frac{10-12k}{3k}}\right),$$

wo D nur von v abhängt und positiv ist. Jedenfalls wächst mit steigender Temperatur ϱ'' rascher als ϱ'.

Nun ist k eine Zahl zwischen $^5/_3$ für einatomige Gase und 1 für unendlichatomige, so daß $5/6k$ liegt zwischen $^1/_2$ und $^5/_6$. Die Abhängigkeit des ersten Näherungswerts ϱ' von der Temperatur liegt also zwischen $\vartheta^{1/2}$ und $\vartheta^{5/6}$. Nach der Maxwellschen Theorie, der anscheinend auch die Erfahrung zustimmt, soll diese Abhängigkeit proportional ϑ selbst sein, also würde ϱ stärker variieren als ϱ'. Dem entspricht, daß in der Tat ϱ'' stärker variiert als ϱ'. Es ist leicht einzusehen,

daß der dritte Näherungswert noch rascher mit der Temperatur wächst wie der zweite u. s. f.

Obwohl ich in meinem Buche [1]) hinreichende Gründe angegeben zu haben glaube, warum auf eine volle Übereinstimmung mit der Erfahrung überhaupt nicht zu rechnen ist, muß ich die nunmehr dargelegte Theorie als eine Verbesserung der von mir zuerst gegebenen ansehen, sie muß sich hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur der Erfahrung besser anschließen als jene. Hinsichtlich der Abhängigkeit von Druck, Dichte, Molekulargewicht und Atomzahl entspricht sie jener Theorie, sie genügt also der Erfahrung so vollkommen, wie ich es von jener nachgewiesen habe. [2])

1) l. c. 1. p. 330 ff.
2) l. c. p. 321—336.

(Eingegangen 25. September 1903.)

66. Über die Ausbreitung der Wellenbewegungen in optisch-zweiachsigen elastischen Medien.

Von **Josef Grünwald** in Wien.

Die hergebrachten Vorstellungen über die Ausbreitung von Wellenbewegungen in kristallinischen elastischen Medien erweisen sich bei einer Überprüfung durch die mathematische Theorie nicht ohne jede Beschränkung als zutreffend. Schon bei einachsigen kristallinischen Medien zeigt die Theorie, daß von einem Erschütterungszentrum aus, das der Einwirkung äußerer störender Kräfte unterliegt, die Bewegung im Medium nicht nur auf den beiden Wellenflächen, der ordinären und der extraordinären Wellenfläche, sich ausbreitet, sondern daß auch der zwischen den Wellenflächen eingeschlossene Raumteil von Bewegung erfüllt ist; allerdings zeigt die Theorie zugleich, daß bei periodischen Erschütterungen von hoher Frequenz die zwischen den Wellenflächen vorhandene Bewegung vernachlässigt werden kann, so daß in diesem Falle nur die ordinäre und die extraordinäre Welle — wie es der gewohnten Auffassung entspricht — übrig bleiben. Geht man zur mathematischen Untersuchung der Wellenbewegungen in optisch-zweiachsigen kristallinischen Medien über, und fragt man wiederum nach der Natur der Bewegung, welche durch periodische störende Kräfte von hoher Frequenz hervorgerufen wird, so findet man ein im ersten Augenblick überraschendes, den gewöhnlichen Vorstellungen zuwiderlaufendes Resultat: die von den gestörten Raumelementen des Mediums ausgehenden Elementarwellen schreiten zwar — wie zu erwarten — vom Erschütterungszentrum aus auf Fresnelschen Wellenflächen fort, aber die Schwingungsphase ist nicht dieselbe für alle Punkte einer und derselben Wellenfläche, sondern diejenigen Teile der Wellenfläche, wo letztere ein negatives Gaußsches Krümmungsmaß hat, zeigen sich in ihrer Phase um eine Viertelschwingung zurück gegen den übrigen Teil der Wellenfläche. Daß diese

Eigentümlichkeit der Elementarwellen nicht beachtet worden ist, obwohl in der Optik vielfach mit diesen Elementarwellen in Verbindung mit dem sogenannten Huygensschen Prinzip operiert wird, erklärt sich wohl daraus, daß eben das erwähnte Huygenssche Prinzip einer exakten mathematischen Formulierung in dem Sinne, in welchem Kirchhoff dieselbe in die Optik isotroper Medien eingeführt hat, entbehrte.

Im folgenden wird die Untersuchung so allgemein gefaßt, daß auch die Möglichkeit von Longitudinalwellen im Medium nicht von vornherein ausgeschlossen wird; nachträglich kann man ja, um die Übereinstimmung mit der Optik herzustellen, die Geschwindigkeit derselben gleich ∞ oder 0 setzen. Die Differentialgleichungen der Bewegung in einem optisch zweiachsigen elastischen Medium lauten bei Zugrundelegung des Greenschen Ausdruckes für das Potential der inneren elastischen Kräfte:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = A_{11}(u) + A_{12}(v) + A_{13}(w) + X$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = A_{21}(u) + A_{22}(v) + A_{23}(w) + Y$$

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = A_{31}(u) + A_{32}(v) + A_{33}(w) + Z,$$

wo die A_{ik} symbolische Bezeichnungen für Differentialoperationen sind, und zwar:

$$A_{11} \equiv c^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + b^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + g^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \qquad A_{23} \equiv A_{32} \equiv (g^2 - a^2) \frac{\partial^2}{\partial y \, \partial z},$$

$$A_{22} \equiv a^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + c_2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + g^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \qquad A_{31} \equiv A_{13} \equiv (g^2 - b^2) \frac{\partial^2}{\partial x \, \partial z},$$

$$A_{33} \equiv b^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + g^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \qquad A_{12} \equiv A_{21} \equiv (g^2 - c^2) \frac{\partial^2}{\partial x \, \partial y}.$$

Hierin bedeuten (u, v, w) die Komponenten der elastischen Verschiebung im Punkte (x, y, z) zur Zeit t, (X, Y, Z) die Komponenten der äußeren störenden Kraft im selben Punkte pro Masseneinheit; a, b, c, g sind konstante, dem Medium eigentümliche Geschwindigkeiten (insbesondere g die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Longitudinalwellen).

Es werde angenommen, daß bis zu einem gewissen Zeitpunkt t_0 die elastischen Verschiebungen (u, v, w) und ebenso

die äußeren Kräfte (X, Y, Z) verschwinden (im ganzen unbegrenzt gedachten Medium). Von diesem Zeitpunkt an sollen X, Y, Z bekannte Funktionen von x, y, z, t sein, welche nebst ihren ersten und zweiten Ableitungen im allgemeinen stetig sind. Unter diesen Bedingungen ist das obige System zu integrieren; dadurch findet man den durch die gegebenen Kräfte hervorgerufenen Erregungszustand des Mediums.

Mit Hilfe einer Integrationsmethode, welche schon von Fourier, Poisson und Cauchy bei derartigen Aufgaben angewendet worden ist und im wesentlichen auf der Darstellung willkürlicher Funktionen durch Fouriersche Integrale beruht, findet man nach einigen Reduktionen, deren Einzelheiten an einer anderen Stelle mitgeteilt werden sollen, folgende Lösung der gestellten Aufgabe:

$$u(x,y,z,t) = \underbrace{\iiint}_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{U}^{x',y',z'}_{x,y,z,t}\, dx'\, dy'\, dz',$$

$$v(x,y,z,t) = \underbrace{\iiint}_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{V}^{x',y',z'}_{x,y,z,t}\, dx'\, dy'\, dz',$$

$$w(x,y,z,t) = \underbrace{\iiint}_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{W}^{x',y',z'}_{x,y,z,t}\, dx'\, dy'\, dz',$$

wo die Symbole $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ nachstehende Bedeutung haben:

$$\mathfrak{U}^{x',y',z'}_{x,y,z,t} = -\frac{1}{2^3\pi^3}\Big/^{\tau=0}\frac{\partial}{\partial\tau}\sum_0^2{}^{(i)}\iint\limits_{\theta,\psi[\zeta>V_i\tau]}\frac{1}{V_i^3}\Big/^{x',y',z',t'=t+\tau-\frac{\zeta}{V_i}}(X\lambda_i+Y\mu_i+Z\nu_i)\lambda_i\sin\theta\, d\theta\, d\psi,$$

$$\mathfrak{V}^{x',y',z'}_{x,y,z,t} = -\frac{1}{2^3\pi^3}\Big/^{\tau=0}\frac{\partial}{\partial\tau}\sum_0^2{}^{(i)}\iint\limits_{\theta,\psi[\zeta>V_i\tau]}\frac{1}{V_i^3}\Big/^{x',y',z',t'=t+\tau-\frac{\zeta}{V_i}}(X\lambda_i+Y\mu_i+Z\nu_i)\mu_i\sin\theta\, d\theta\, d\psi,$$

$$\mathfrak{W}^{x',y',z'}_{x,y,z,t} = -\frac{1}{2^3\pi^3}\Big/^{\tau=0}\frac{\partial}{\partial\tau}\sum_0^2{}^{(i)}\iint\limits_{\theta,\psi[\zeta>V_i\tau]}\frac{1}{V_i^3}\Big/^{x',y',z',t'=t+\tau-\frac{\zeta}{V_i}}(X\lambda_i+Y\mu_i+Z\nu_i)\nu_i\sin\theta\, d\theta\, d\psi.$$

Hierin ist:

$$\lambda_0 = \cos\psi \sin\theta, \quad \mu_0 = \sin\psi \sin\theta, \quad \nu_0 = \cos\theta,$$

es sind also $(\lambda_0, \mu_0, \nu_0)$ die Richtkosinus, welche zu der durch die Winkel (θ, ψ) bestimmten Richtung gehören.

Die Größen $(\lambda_1, \mu_1, \nu_1)$ und $(\lambda_2, \mu_2, \nu_2)$ sind definiert als die Richtkosinus der Hauptachsenrichtungen jener Ellipse, in welcher das Ellipsoid: $a^2x^2 + b^2y^2 + c^2z^2 = 1$, das Neumannsche Elastizitätsellipsoid, von einer durch seinen Mittelpunkt senkrecht zur Richtung $(\lambda_0, \mu_0, \nu_0)$ gelegten Ebene geschnitten wird. Die Größen V_1 und V_2 sind definiert als die reziproken Werte der Halbachsen der genannten Ellipse, und zwar ist V_1 der reziproke Wert der zur Richtung $(\lambda_2, \mu_2, \nu_2)$ parallelen Halbachse derselben, V_2 der reziproke Wert der zur Richtung $(\lambda_1, \mu_1, \nu_1)$ parallelen Halbachse; V_0 ist identisch mit der Konstanten g.

Der Substitutionsstrich

$$\Big/ \underline{x', y', z', t' = t + \tau - \frac{\zeta}{V_i}}$$

soll anzeigen, daß in den Funktionen X, Y, Z die Argumente x, y, z, t beziehentlich durch

$$x', y', z', t' = t + \tau - \frac{\zeta}{V_i}$$

zu ersetzen sind. Die Größe ζ ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}\zeta &\equiv (x - x')\lambda_0 + (y - y')\mu_0 + (z - z')\nu_0 \\ &\equiv (x - x')\cos\psi \sin\theta + (y - y')\sin\psi \sin\theta + (z - z')\cos\theta.\end{aligned}$$

Die Integrationen nach θ und ψ sind über alle jene Werte von θ und ψ zu erstrecken, welche den Ungleichungen

$$0 < \theta < \pi, \qquad 0 < \psi < 2\pi$$

und

$$\{\zeta \equiv (x - x')\cos\psi \sin\theta + (y - y')\sin\psi \sin\theta + (z - z')\cos\theta > V_i \tau\}$$

genügen; die so für $i = 0, 1, 2$ sich ergebenden Integrale sind sodann zu summieren. Bei Ausführung der Integrationen spielen x, y, z, x', y', z', t, τ die Rolle konstanter Parameter.

Die Größen

$$\mathfrak{U}_{x,y,z,t}^{x',y',z'}, \quad \mathfrak{V}_{x,y,z,t}^{x',y',z'}, \quad \mathfrak{W}_{x,y,z,t}^{x',y',z'}$$

geben mit $dx'\,dy'\,dz'$ multipliziert offenbar die Komponenten desjenigen Teiles der elastischen Verschiebung (u, v, w) im Punkte (x, y, z) zur Zeit t, welcher durch die Wirkung der im Volumenelement $dx'\,dy'\,dz'$ bei (x', y', z') wirksamen Kräfte hervorgerufen wird. In diesem Sinne geben die genannten Größen die Wirkung der vom Volumenelement $dx'\,dy'\,dz'$ ausgehenden Elementarwellen im Aufpunkt (x, y, z) zur Zeit t; und die durch diese Größen charakterisierten Elementarwellen ausschließlich und allein sollen weiterhin untersucht werden. Die Doppelintegrale, durch welche die $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ sich ausdrücken, kann man auffassen als Integrale über einen Teil der um den Punkt M' (x', y', z') mit dem Radius 1 beschriebenen Kugelfläche; diese Auffassung hat indes den Nachteil, daß die im Argument $t' = t + \tau - (\zeta / V_i)$ vorkommende Funktion (ζ / V_i) auf der Kugel in einer komplizierten und wenig übersichtlichen Weise variiert. Man wird also versuchen, die betreffenden Doppelintegrale anstatt auf der Kugel auf anderen zweckmäßig zu wählenden Flächen zu interpretieren.

Man konstruiere senkrecht zu der durch (θ, ψ) bestimmten Richtung (für $i = 0, 1, 2$) Ebenen im Abstand V_i vom Punkte M' (wobei die V_i die oben definierten Funktionen von θ, ψ sind); alle diese Ebenen umhüllen bei variablem θ, ψ gewisse Flächen. Dem Index $i = 0$ entsprechend erhält man so eine Kugelfläche T_0 mit dem Radius V_0, während die Indizes $i = 1$ und $i = 2$ zusammen die beiden Schalen einer Fresnelschen Wellenfläche T_{12} geben; und zwar sind die Flächen T_0 und T_{12} offenbar nichts anderes als die bekannten Wellenflächen der Longitudinal- und Transversalwellen, welche die Ausbreitung der Bewegung von M' aus während der Zeiteinheit veranschaulichen.

Die reziproken Polarflächen von T_0 und T_{12} in bezug auf die um M' als Mittelpunkt beschriebene Einheitskugel seien mit $\mathfrak{T}_0$ und $\mathfrak{T}_{12}$ bezeichnet. Der in der Richtung (θ, ψ) durch M' gelegte Halbstrahl trifft $\mathfrak{T}_0$ in einem Punkte $\mathfrak{P}_0$, $\mathfrak{T}_{12}$ in zwei Punkten $\mathfrak{P}_1$ und $\mathfrak{P}_2$, so zwar, daß:

$$M'\mathfrak{P}_0 = \frac{1}{V_0}, \qquad M'\mathfrak{P}_1 = \frac{1}{V_1}, \qquad M'\mathfrak{P}_2 = \frac{1}{V_2}.$$

$\mathfrak{T}_0$ ist natürlich wieder eine Kugelfläche, $\mathfrak{T}_{12}$ als Polarfläche einer Fresnelschen Wellenfläche ebenfalls eine Fresnel-

sche Wellenfläche. Die Punkte $\mathfrak{P}_1$ und $\mathfrak{P}_2$ erfüllen bei variablem (θ, ψ) je eine Schale $\mathfrak{T}_1$ beziehungsweise $\mathfrak{T}_2$ der Fläche $\mathfrak{T}_{12}$. Der Inbegriff der Flächen $\mathfrak{T}_0$, $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2$ sei mit $\mathfrak{T}$ bezeichnet Die in den Ausdrücken für $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ vorkommenden Doppelintegrale sollen nun je nachdem, ob sie sich auf den Index 0, 1 oder 2 beziehen, auf der Fläche $\mathfrak{T}_0$, $\mathfrak{T}_1$ oder $\mathfrak{T}_2$ dargestellt werden, indem man die Integrationsvariablen θ und ψ jedesmal als krummlinige Koordinaten auf je einer der genannten Flächen auffaßt. Die Größe V, welche auf der Kugel drei Werte hatte, entsprechend dem Werte ihres Index $i\,(=0, 1, 2)$, erscheint bei der neuen Interpretation auf $\mathfrak{T}$ als eindeutige Funktion des Ortes; ihr Wert in irgend einem Punkte $\mathfrak{P}$ von $\mathfrak{T}$ ist gegeben durch $(1/M'\mathfrak{P})$. Auch die Richtung (λ, μ, ν) erscheint, wofern man zwei gerade entgegengesetzte Richtungen als eine zählt, auf $\mathfrak{T}$ im allgemeinen eindeutig bestimmt: für Punkte von $\mathfrak{T}_0$ ist sie einfach gegeben durch die Richtung von $M'\mathfrak{P}$, für Punkte von $\mathfrak{T}_{12}$ wird sie gefunden als jene Richtung, welche einerseits der Tangentialebene von $\mathfrak{T}_{12}$ in dem betreffenden Punkte $\mathfrak{P}$ parallel ist, andererseits auf $M'\mathfrak{P}$ senkrecht steht.

Man findet nach kurzer Rechnung folgende Darstellung der $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ durch Integrale über $\mathfrak{T}$:

$$\mathfrak{U}_{x,y,z,t}^{x',y',z'} = -\frac{1}{2^3\pi^2}\Bigg/^{\tau=0}\frac{\partial}{\partial\tau}\iint\limits_{(\mathfrak{T})\,p>\frac{\tau}{\varrho}}\Bigg/^{x',y',z',t'=t+\tau-\varrho p}(X\lambda+Y\mu+Z\nu)\lambda\,.\,\frac{\cos\varepsilon}{V}\,d\mathfrak{T}$$

$$\mathfrak{V}_{x,y,z,t}^{x',y',z'} = -\frac{1}{2^3\pi^2}\Bigg/^{\tau=0}\frac{\partial}{\partial\tau}\iint\limits_{(\mathfrak{T})\,p>\frac{\tau}{\varrho}}\Bigg/^{x',y',z',t'=t+\tau-\varrho p}(X\lambda+Y\mu+Z\nu)\mu\;\frac{\cos\varepsilon}{V}\,d\mathfrak{T}$$

$$\mathfrak{W}_{x,y,z,t}^{x',y',z'} = -\frac{1}{2^3\pi^2}\Bigg/^{\tau=0}\frac{\partial}{\partial\tau}\iint\limits_{\mathfrak{T}\left(p>\frac{\tau}{\varrho}\right)}\Bigg/^{x',y',z',t'=t+\tau-\varrho p}(X\lambda+Y\mu+Z\nu)\nu\,.\,\frac{\cos\varepsilon}{V}\,d\mathfrak{T}.$$

Hierin bedeutet p den Abstand[1]) des Flächenelementes $d\mathfrak{T}$ oder genauer seines Mittelpunktes $\mathfrak{P}$ von jener (festen) Ebene E,

1) Positiv oder negativ gezählt, je nachdem $\mathfrak{P}$ auf derselben Seite von E liegt wie M oder auf der entgegengesetzten.

welche durch M' senkrecht zur Verbindungslinie des Punktes M' mit dem Punkte M (x, y, z) hindurchgelegt werden kann; ϱ ist gleich der (festen) Entfernung der Punkte M und M', ε ist der Winkel der nach außen gezogenen Flächennormalen $\mathfrak{T}$ in $\mathfrak{P}$ mit $M'\mathfrak{P}$. Die Integration ist über die durch die Ungleichung $p > \tau/\varrho$ definierten Segmente von $\mathfrak{T}$ zu erstrecken.

Die obigen Formeln für $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ sind besonders geeignet, als Grundlage weiterer Diskussionen zu dienen.

Es soll jetzt angenommen werden, daß die Größen X, Y, Z an der Stelle (x', y', z') bis zu einem gewissen Zeitpunkte verschwinden, von diesem Zeitpunkte an aber durch die Ausdrücke:

$$X = A \sin[k(t - t_0)], \quad Y = B \sin[k(t - t_0)], \quad Z = C \sin[k(t - t_0)]$$

dargestellt seien, wo (A, B, C) von t unabhängig sind und k eine sehr große Zahl ist. Man kann dann fragen, welchen Werten die obigen Größen $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ in diesem Falle sich nähern, wenn k über alle Grenzen wächst. Durch Beantwortung dieser Frage gewinnt man eine Vorstellung über die Art der Elementarwellen, welche durch die angenommenen periodischen störenden Kräfte von hoher Schwingungszahl hervorgerufen werden.

Es ist im betrachteten Falle:

$$\mathfrak{U}^{x', y', z'}_{x, y, z, t} = -\frac{1}{2^2 \pi^2} \Bigg/ \frac{\partial}{\partial \tau} \iint\limits_{\mathfrak{T}\left(p > \frac{\tau}{\varrho}\right)} \Bigg/ \overline{(A\lambda + B\mu + C\nu)\lambda \sin[k(t + \tau - \varrho p - t_0)] \frac{\cos \varepsilon}{V} d\,\mathfrak{T}}^{\tau = 0}.$$

Die Formeln für $\mathfrak{V}$ und $\mathfrak{W}$ sind analog.

Den angenäherten Wert dieser Ausdrücke für ein hinreichend großes k findet man durch Benutzung gewisser Hilfssätze, welche auch sonst in der Optik viel verwendet werden und hier möglichst im Anschluß an die Kirchhoffschen Vorlesungen über Optik[1]) angeführt werden:

I. Hilfssatz: Ist $dF(\zeta)/d\zeta$ in dem Intervalle von $\zeta = \zeta_0$ bis $\zeta = \zeta_1$ eine stetige Funktion von ζ, so ist für $k = \infty$:

$$k \int\limits_{\zeta_0}^{\zeta_1} \frac{dF}{d\zeta} \sin(k\zeta + \delta)\, d\zeta = -\left[\frac{dF}{d\zeta} \cos(k\zeta + \delta)\right]_{\zeta_0}^{\zeta_1}.$$

1) Vgl. insbesondere die dritte Vorlesung.

II. Hilfssatz: Ist s ein reguläres Stück einer analytischen Fläche, ζ eine reguläre analytische Funktion auf dieser Fläche d. h. eine Funktion, welche in der Nachbarschaft eines jeden Punktes von s nach der Taylorschen Reihe für zwei unabhängige Veränderliche entwickelt werden kann, ferner G eine stetige Funktion auf der Fläche s, so kann der Wert von

$$k \iint\limits_{(s)} G \sin (k\zeta + \delta)\, ds \quad \text{für } k = \infty$$

in nachstehenden Fällen angegeben werden, unter der Voraussetzung, daß die Berandung von s kein endliches Stück enthält, auf welchem ζ konstant wäre.

1. Fall: Wenn s keinen Punkt enthält, in welchem die Funktion ζ stationär wird, d. h. in welchem bei einer unendlich kleinen Verschiebung $d\zeta = 0$ ist: so ist obiger Ausdruck gleich Null.

2. Fall: Wenn s einen Punkt A enthält, in welchem ζ stationär wird, so denke man den betreffenden Punkt A zum Ursprung eines rechtwinkligen Koordinatensystems $\bar{X}$, $\bar{Y}$, $\bar{Z}$ gewählt, dessen $\bar{Z}$-Achse zur Fläche s normal stehen soll. Die Funktion ζ, gebildet für den variablen Punkt $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ auf der Fläche s in der Umgebung von A, wird dann in folgender Weise nach aufsteigenden Potenzen von $\bar{x}$, $\bar{y}$ entwickelt werden können:

$$\zeta = \mathfrak{A}_0 + (\mathfrak{A}_{11}\bar{x}^2 + 2\,\mathfrak{A}_{12}\bar{x}\bar{y} + \mathfrak{A}_{22}\bar{y}^2) + \cdots$$

Durch besondere Wahl der Achsen $\bar{X}$, $\bar{Y}$ kann man stets erreichen, daß diese Entwickelung die Form annimmt:

$$\zeta = \mathfrak{A}_0 + (\bar{\mu}_1\bar{x}^2 + \bar{\mu}_2\bar{y}^2) + \cdots$$

Sind hier nun die Größen $\bar{\mu}_1$ und $\bar{\mu}_2$ gleichbezeichnet, so ist obiger Ausdruck gegeben durch

$$\pm \frac{\pi}{\sqrt{\bar{\mu}_1\bar{\mu}_2}} (G)_A \cos(k\,\mathfrak{A}_0 + \delta),$$

wobei das obere oder das untere Zeichen zu nehmen ist, je nachdem $\bar{\mu}_1$ und $\bar{\mu}_2$ beide positiv oder beide negativ sind.

Sind hingegen die Größen $\bar{\mu}_1$ und $\bar{\mu}_2$ entgegengesetzt bezeichnet, so wird der obige Ausdruck dargestellt durch:

$$\frac{\pi}{\sqrt{-\bar{\mu}_1\bar{\mu}_2}} (G)_A \sin(k\,\mathfrak{A}_0 + \delta).$$

Berechnet man mit Hilfe der voranstehenden Hilfssätze die gesuchten Näherungswerte von $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, so läßt sich das Resultat am einfachsten formulieren, indem man wieder von den Flächen $\mathfrak{T}$ ($\mathfrak{T}_0$, $\mathfrak{T}_{12}$) zu den ursprünglichen Flächen T_0 und T_{12} zurückgeht: Man konstruiere die Fläche T_{12}, welche die Ausbreitung der Transversalwellen von M' (x', y', z') aus während der Zeiteinheit veranschaulicht; der von M' gegen M (x, y, z) gezogene Halbstrahl treffe T_{12} in S_1 und S_2, wobei der Punkt S_1 zur inneren, der Punkt S_2 zur äußeren Schale von T_{12} gehören soll. Die Länge der Strecken $M'S_1$, $M'S_2$ sei s_1, s_2; die Abstände der Tangentialebenen von T_{12} in S_1 und S_2 vom Punkte M' seien $V(S_1)$ und $V(S_2)$. Das Gausssche Krümmungsmaß von T_{12} in S_1 und S_2 werde mit $\Gamma(S_1)$ und $\Gamma(S_2)$ bezeichnet. Die Richtkosinus der Strecke $M'M$ seien $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$; mit $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ und $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ mögen die Richtkosinus zweier Strecken bezeichnet sein, welche beide zueinander und zur Strecke $M'M$ senkrecht stehen, und von denen die erste der Tangentialebene von T_{12} in S_1, die zweite der in S_2 parallel ist.

Die Größe $\Gamma(S_1)$ ist stets positiv; $\Gamma(S_2)$ hingegen kann positiv oder auch negativ[1] sein. Ist $\Gamma(S_2)$ positiv, so gelten für hinreichend große k die Näherungsformeln:

$$\mathfrak{U}^{x',y',z'}_{x,y,z,t} = \frac{1}{4\pi\varrho}\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{g^2}(A\alpha_0 + B\beta_0 + C\gamma_0)\alpha_0 \sin\left[k\left(t - t_0 - \frac{\varrho}{g}\right)\right] \\ &+ \frac{s_1\sqrt{\Gamma(S_1)}}{V^2(S_1)}(A\alpha_1 + B\beta_1 + C\gamma_1)\alpha_1 \sin\left[k\left(t - t_0 - \frac{\varrho}{s_1}\right)\right] \\ &+ \frac{s_2\sqrt{\Gamma(S_2)}}{V^2(S_2)}(A\alpha_2 + B\beta_2 + C\gamma_2)\alpha_2 \sin\left[k\left(t - t_0 - \frac{\varrho}{s_2}\right)\right] \end{aligned}\right\}$$

$$\mathfrak{V}^{x',y',z'}_{x,y,z,t} = \frac{1}{4\pi\varrho}\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{g^2}(A\alpha_0 + B\beta_0 + C\gamma_0)\beta_0 \sin\left[k\left(t - t_0 - \frac{\varrho}{g}\right)\right] \\ &+ \frac{s_1\sqrt{\Gamma(S_1)}}{V^2(S_1)}(A\alpha_1 + B\beta_1 + C\gamma_1)\beta_1 \sin\left[k\left(t - t_0 - \frac{\varrho}{s_1}\right)\right] \\ &+ \frac{s_2\sqrt{\Gamma(S_2)}}{(V^2 S_2)}(A\alpha_2 + B\beta_2 + C\gamma_2)\beta_2 \sin\left[k\left(t - t_0 - \frac{\varrho}{s_2}\right)\right] \end{aligned}\right\}$$

1) Negativ wird $T(S_2)$, wenn der Punkt S_2 auf einem der trichterförmigen Teile der Wellenfläche T_{12} liegt; es sind dies jene Teile der äußeren Schale, welche von je einem der vier Berührungskreise der singulären Tangentialebenen von T_{12} begrenzt werden.

$$\mathfrak{W}_{x,y,z,t}^{x',y',z'} = \frac{1}{4\pi\varrho}\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{g^2}(A\alpha_0 + B\beta_0 + C\gamma_0)\gamma_0 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{g}\right)\right] \\ &+\frac{s_1\sqrt{\Gamma(S_1)}}{V^2(S_1)}(A\alpha_1 + B\beta_1 + C\gamma_1)\gamma_1 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_1}\right)\right] \\ &+\frac{s_2\sqrt{\Gamma(S_2)}}{V^2(S_2)}(A\alpha_2 + B\beta_2 + C\gamma_2)\gamma_2 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_2}\right)\right] \end{aligned}\right\}$$

Ist hingegen $\Gamma(S_2)$ negativ, so müssen diese Formeln, welche imaginäre Werte liefern würden, durch die folgenden ersetzt werden:

$$\mathfrak{U}_{x,y,z,t}^{x',y',z'} = \frac{1}{4\pi\varrho}\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{g^2}(A\alpha_0 + B\beta_0 + C\gamma_0)\alpha_0 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{g}\right)\right] \\ &+\frac{s_1\sqrt{\Gamma(S_1)}}{V^2(S_1)}(A\alpha_1 + B\beta_1 + C\gamma_1)\alpha_1 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_1}\right)\right] \\ &+\frac{s_2\sqrt{-\Gamma(S_2)}}{V^2(S_2)}(A\alpha_2 + B\beta_2 + C\gamma_2)\alpha_2 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_2}\right)-\frac{\pi}{2}\right] \end{aligned}\right\}$$

$$\mathfrak{V}_{x,y,z,t}^{x',y',z'} = \frac{1}{4\pi\varrho}\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{g^2}(A\alpha_0 + B\beta_0 + C\gamma_0)\beta_0 \sin\left[k\left(t-t_0+\frac{\varrho}{g}\right)\right] \\ &+\frac{s_1\sqrt{\Gamma(S_1)}}{V^2(S_1)}(A\alpha_1 + B\beta_1 + C\gamma_1)\beta_1 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_1}\right)\right] \\ &+\frac{s_2\sqrt{-\Gamma(S_2)}}{V^2(S_2)}(A\alpha_2 + B\beta_2 + C\gamma_2)\beta_2 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_2}\right)-\frac{\pi}{2}\right] \end{aligned}\right\}$$

$$\mathfrak{W}_{x,y,z,t}^{x',y',z'} = \frac{1}{4\pi\varrho}\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{g^2}(A\alpha_0 + B\beta_0 + C\gamma_0)\gamma_0 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{g}\right)\right] \\ &+\frac{s_1\sqrt{\Gamma(S_1)}}{V^2(S_1)}(A\alpha_1 + B\beta_1 + C\gamma_1)\gamma_1 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_1}\right)\right] \\ &+\frac{s_2\sqrt{-\Gamma(S_2)}}{V^2(S_2)}(A\alpha_2 + B\beta_2 + C\gamma_2)\gamma_2 \sin\left[k\left(t-t_0-\frac{\varrho}{s_2}\right)-\frac{\pi}{2}\right] \end{aligned}\right\}$$

Aus diesem Resultate ersieht man, wie sich vom Punkte M' aus die Elementarwellen ausbreiten: die Longitudinalwellen auf den Flächen $\varrho/g =$ const., die Transversalwellen auf den Flächen $\varrho/s_1 =$ const. und $\varrho/s_2 =$ const. — Dabei zeigt sich bei den Flächen $\varrho/s_2 =$ const. die eingangs hervorgehobene Eigentümlichkeit, daß bei einer solchen Fläche diejenigen Teile, welche ein negatives Gausssches Krümmungsmaß haben, in ihrer Phase gegen die übrige Fläche um eine Viertelschwingung zurück sind.

Dejwitz bei Prag.

Eingegangen 25. September 1903.

67. Lois de la Propagation anomale des ondes au voisinage d'un foyer.

Par M. G. Sagnac à Lille.

I. Introduction.

M. Gouy a découvert en 1890 un remarquable phénomène de propagation anomale des ondes[1]: au voisinage d'un foyer conjugué réel d'un point vibrant, la propagation des ondes, c'est-à-dire la propagation de la phase des vibrations, supposées sinusoïdales, ne se fait plus avec la vitesse constante W qui caractérise la propagation des ondes planes dans le milieu homogène et isotrope considéré.

M. Gouy a démontré par une théorie cinématique le résultat suivant. Dans le parcours d'une certaine région AFP de l'axe focal (fig. 1) comprenant le foyer F, les vibrations qui forment ce foyer éprouvent une variation anomale de phase égale à une demi-période, c'est-à-dire un renversement anomal de signe; tout se passe comme si la vitesse de propagation des ondes était demeurée la vitesse normale W, mais que la distance AFP fût altérée de la moitié de la longueur d'onde normale λ; (si θ est la période des vibrations, $\lambda = W\theta$).

Les expériences de M. Gouy[2], puis de M. Ch. Fabry[3], et enfin de M. P. Zeeman[4]) ont vérifié ce changement de signe anomal: dans toutes ces expériences, on fait interférer les vibrations u, qui produisent le foyer F (fig. 1), avec des vibrations u_0, qui se propagent le long de l'axe focal AFP avec la vitesse constante et normale W des ondes planes; si le centre d'interférence est brillant avant le foyer, il devient noir au-delà du foyer; sur l'axe focal, les vibrations u_0 et u synchrones avant le foyer, deviennent de signes opposés au-delà du foyer.

---

1) Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. 6e série. 24. p. 145—213.

2) Gouy, loc. cit. p. 197—203.

3) Ch. Fabry, Journ. de Phys. 3e série. 2. p. 22. (20 Juillet 1892.)

4) P. Zeeman, Arch. néerland. 2e série. 5. p. 318. 1901.

Dans toutes ces expériences, les franges d'interférence disparaissent au foyer F et dans son voisinage immédiat. Quand le centre d'interférence redevient observable, il demeure invariable, soit noir, soit brillant suivant qu'on observe d'un côté du foyer ou de l'autre.

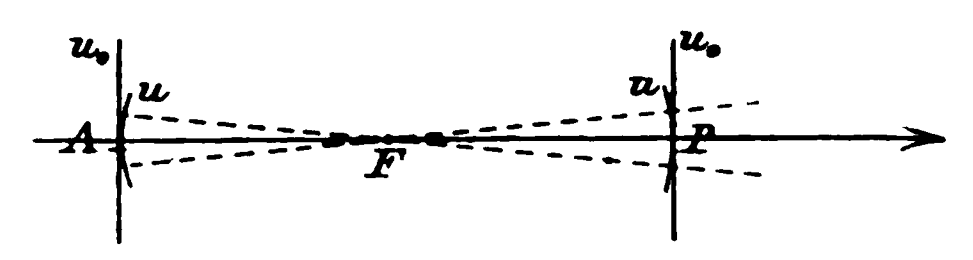


Fig. 1.

Aucune expérience n'a permis de pénétrer dans la région AFP où doit se produire, suivant une certaine loi, le renversement du centre d'interférence, c'est-à-dire le changement de phase d'une demi-période éprouvé par les vibrations qui définissent le foyer F.

Cette *loi de la propagation anomale* dans la région focale AFP, on a cru la découvrir, par voie théorique, en assimilant le foyer F à un centre d'ébranlement (Gouy[1]), V. A. Julius[2]), P. Zeeman[3]).

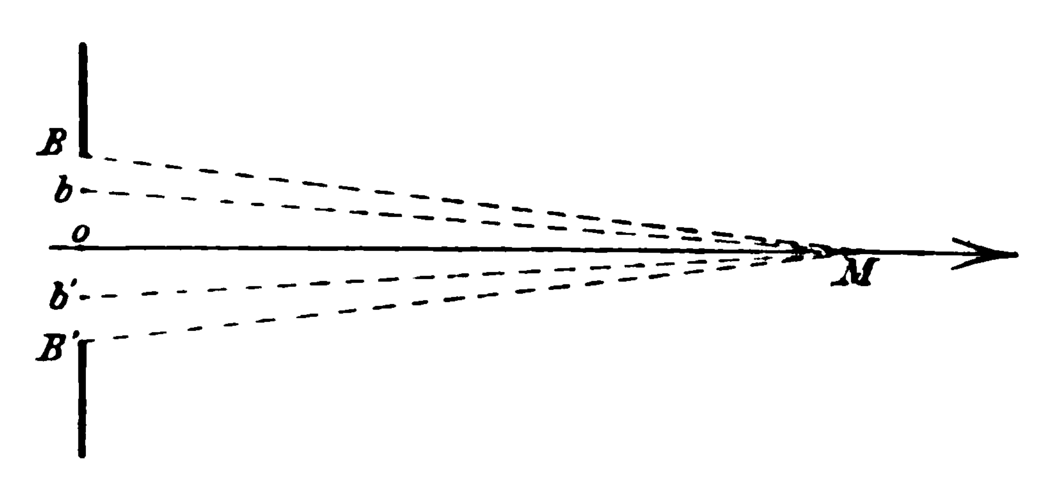


Fig. 2.

Mais je montrerai ici que cette assimilation n'est pas justifiée.

Sous certaines conditions, qui sont couramment réalisées en optique, j'ai établi une théorie de la propagation anomale des ondes sur l'axe d'un instrument, qui fait intervenir seulement la *diffraction sur l'axe de l'ouverture de l'instrument* et

1) Gouy, loc. cit. p. 182—186.
2) V. A. Julius, Arch. néerland. 1e série. 28. p. 226—235. 1895
3) P. Zeeman, loc. cit.

s'applique à toute espèce de vibration. Le diaphragme qui porte l'ouverture peut n'être associé à aucun instrument convergent; *la propagation anomale subsiste alors même qu'il n'y a plus de foyer.*

Les lois de la propagation anomale établies par ma théorie dépendent de la forme de l'ouverture du diaphragme. Je ne parlerai ici que des diaphragmes à ouverture circulaire.

II. Théorie nouvelle.

1er cas. L'instrument est une ouverture circulaire nue.

Un cas particulier est, en optique, celui de la chambre noire sans objectif. Nous supposerons que l'ouverture circulaire reçoit des ondes sinusoïdales, sensiblement planes et parallèles au plan de l'ouverture.

Décomposons l'aire A de l'ouverture BoB' (fig. 2) en couronnes annulaires telles que bb' de rayon s, concentriques à l'ouverture, qui ont des aires égales, infiniment petites $d\varsigma$ ou $2\pi s\,ds$, comprises entre un cercle de surface ς et de rayon s et un cercle de rayon $(s + ds)$.

La couronne élémentaire bb' émet par ses divers points des vibrations élémentaires d'Huygens-Fresnel. Ces vibrations sont synchrones au départ puisque le plan BoB' est un plan d'onde; elles se propagent suivant divers rayons obliques égaux tels que bM, $b'M$ pour arriver en un point M de l'axe oM de l'ouverture, où elles sont encore synchrones entre elles; leur résultante en M est une vibration élémentaire du qui présente un certain retard δ sur la vibration élémentaire analogue qu'envoie en M suivant la normale oM un élément de surface pris au centre o de l'ouverture BoB'.

Quand le point M se déplace dans le sens oM de la propagation, le retard δ diminue. Tout se passe alors comme si la phase de la vibration du se propageait le long de oM avec une vitesse supérieure à la vitesse normale W des ondes planes incidentes. Telle est l'origine du phénomène de propagation anomale que nous allons étudier.

Pour faire la théorie et la rendre applicable indifféremment à toute espèce de vibration susceptible d'interférer et de se diffracter, nous introduirons deux hypothèses restrictives:

1° La distance ($r = \overline{oM}$) est toujours supposée grande par rapport à la longueur d'onde normale λ. Il en résulte que les vibrations élémentaires d'Huygens-Fresnel émises par les divers points de l'ouverture se propagent par ondes sphériques dont le rayon est grand vis-à-vis de λ et dont la vitesse de propagation est, par suite, la même que la vitesse W des ondes planes incidentes.

2° La distance ($r = \overline{oM}$) est aussi supposée grande par rapport au rayon ($a = \overline{oB}$) de l'ouverture, de manière que l'obliquité de BM sur la normale oM au plan de l'ouverture soit petite et ne puisse pas affaiblir sensiblement l'amplitude des vibrations élémentaires issues même du bord de l'ouverture BoB'. Il en résulte qu'il n'y a pas à distinguer les vibrations longitudinales, transversales, mécaniques ou électromagnétiques, comme il serait nécessaire si l'on devait tenir compte de l'influence de l'obliquité de l'émission. De plus, il est permis de calculer le retard $\delta = \overline{bM} - \overline{oM}$ par l'expression approchée

$$\delta = \frac{s^2}{2r} = \frac{\varsigma}{2\pi r},$$

en négligeant $s^2 / 4r^2$ vis-à-vis de l'unité.

Soit OX (fig. 3) la direction du vecteur qui permet de représenter, suivant la *méthode graphique de Fresnel*, la vibration élémentaire qu'envoie en M le point o de l'ouverture. Soit K l'amplitude des vibrations incidentes, supposée constante sur toute l'étendue de l'ouverture BoB'.

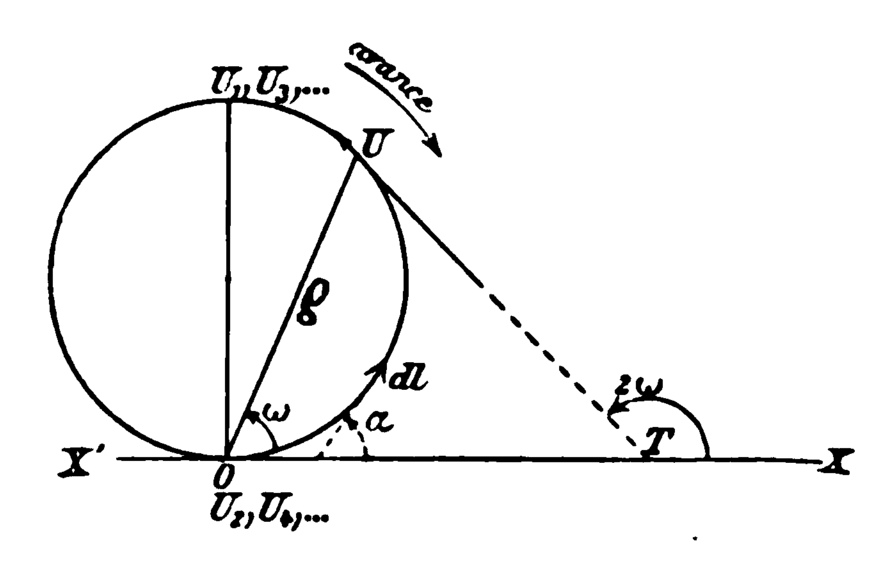


Fig. 3.

On sait, depuis Fresnel, que la vibration du, issue de l'aire $d\varsigma$ de la couronne bb' peut se représenter géométriquement par un vecteur $\overrightarrow{dl}$, de longueur $dl = K\,d\varsigma / \lambda r$, faisant avec OX l'angle

$$\alpha = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{\varsigma}{\lambda r}.$$

Nous comptons l'angle α dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, pris, par convention, comme sens des retards croissants.

D'après la *règle géométrique de Fresnel*, pour trouver la résultante u des vibrations du, il faut porter bout à bout, à partir de O, les vecteurs élémentaires $\overrightarrow{dl}$, qui, tous d'une même longueur dl, font chacun avec le précédent un même angle: $d\alpha = d\varsigma / \lambda r$. Cette construction définit un arc OU de circonférence, dont le rayon a pour valeur $R = dl / d\alpha = K$. D'après la règle de Fresnel, la longueur de la corde OU de cet arc a même mesure ϱ que l'amplitude de la vibration u; l'angle ω que fait le vecteur $\overrightarrow{OU}$ avec OX définit, par la formule

$$\varphi = \frac{1}{2\pi}\omega,$$

le retard de la phase de la vibration u sur la phase de la vibration que le point o envoie en M. La vibration élémentaire issue des bords BB' de l'ouverture est représentée par un vecteur $\overrightarrow{dl}$ dirigé suivant la tangente TU à l'extrêmité de l'arc OU; sa phase est en retard, sur celle de la vibration origine, de

$$\frac{1}{2\pi} 2\omega = 2\varphi$$

puisque $\widehat{XTU} = 2\omega$; son retard géométrique $\Delta = a^2 / 2r$ est tel que l'on a

$$\frac{{}^1\!/_2 \Delta}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi} = \varphi.$$

Quand le point M (fig. 2) se déplace dans le sens oM de la propagation, $r = \overline{oM}$ augmente, le retard $\Delta = a^2 / 2r$ diminue et l'angle $\widehat{XTU} = 2\pi\Delta / \lambda$ (fig. 3) diminue continuement, c'est-à-dire que le point U tourne continuement sur la circonférence dans le sens des aiguilles d'une montre qui est le sens de l'avance.

Pendant que le point U fait ainsi un tour complet de O en O, la direction du vecteur $\overrightarrow{OU}$ fait seulement un demi-tour de OX' en OX et, quand le point U passe par le point O, la direction de $\overrightarrow{OU}$ se renverse brusquement de OX en OX' pour

recommencer ensuite une nouvelle oscillation. Ce résultat s'interprète ainsi:

Considérons les divers points M_{2p} (fig. 4) de l'axe oM, tels que le nombre

$$\left(z = \frac{A}{{}^1/_2\lambda} = \frac{a^2}{r\lambda} = \frac{A}{\pi r \lambda}\right)$$

de zones de Fresnel (couronnes de surfaces égales à $\pi r \lambda$), contenues dans l'aire A de l'ouverture, est un nombre entier pair $2p$. Quand le point M passe par l'un des points M_{2p}, le point U (fig. 3) passe par le point O, le vecteur $\overrightarrow{OU}$ s'annule et change brusquement de signe, de sorte que la vibration u s'annule et change de signe.

La fig. 4 représente la courbe de variation de l'amplitude ϱ de u en fonction de l'abscisse $r = \overline{oM}$. Aux divers points

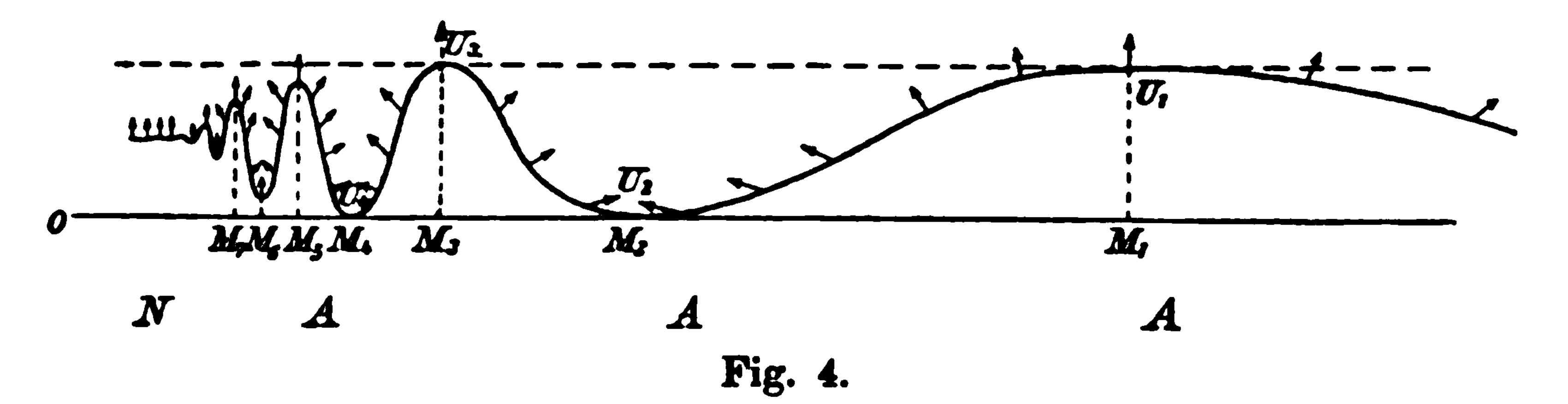


Fig. 4.

de cette courbe, les directions des flèches représentent, pour les points correspondants de oM, les directions du vecteur $\overrightarrow{OU}$ de la fig. 3.

Une discussion, que je donnerai dans le *Journal de Physique*, montre que l'influence du diamètre apparent de la source des vibrations et l'influence des irrégularités du contour de l'ouverture ronde BoB' produisent une diminution du rayon de courbure R à mesure que M se rapproche de o et d'autant plus rapidement que le rayon a de l'ouverture est plus grand. Par suite les minimums M_{2p} d'ordre suffisamment élevés ne sont pas nuls (fig. 4) et le vecteur de la vibration u y est vertical comme aux maximums M_{2p-1}; au voisinage de ces minimums, le vecteur de la vibration tourne très rapidement de près d'un demi-tour dans le sens du *retard*. A mesure que M se rapproche de o, les oscillations du vecteur de la vibration s'amortissent de plus en plus, de sorte que si le

diamètre apparent de la source est suffisant ou si le contour de l'ouverture est assez large et irrégulier, on arrive à une région N où le vecteur de la vibration a cessé d'osciller. Ce vecteur demeure alors constamment vertical. Dans la région N la propagation se fait donc avec la vitesse constante et normale W des ondes planes incidentes. Cette zone N de propagation dite normale ou *régulière* est d'autant plus étendue que les *irrégularités* provenant du diamètre apparent sensible de la source vibrante et des défauts du contour de l'ouverture circulaire sont elles-mêmes plus importantes. Inversement la zone A de propagation *anomale*, qui s'étend de N à l'infini, est d'autant plus étendue que le système formé par la source et l'ouverture est plus *régulier*, c'est-à-dire se rapproche davantage du système formé par un point sans dimensions, vibrant sinusoïdalement, situé sur l'axe d'une ouverture parfaitement circulaire.

Comme dans tous les phénomènes d'interférence ou de diffraction, la complexité du mouvement vibratoire intervient pour diminuer la visibilité des minimums M_{2p} et des changements rapides de phase qui s'y produisent.

Si le point vibrant est situé à une distance finie F_0 du centre o de l'ouverture, il est facile de voir qu'il suffit de remplacer, dans l'ancienne expression du retard δ, le facteur $1/r$ par $(1/r + 1/F_0)$. Il en résulte une modification de la courbe de variation de l'amplitude aux divers points M de oM, parce que le rayon R de la circonférence de Fresnel a maintenant une valeur variable avec r. Mais rien d'essentiel n'est changé en ce qui concerne les lois de variation de l'anomalie φ; les points M_{2p}, où le vecteur de la vibration se retourne, sont toujours définis par la condition qu'il y ait un nombre pair $2p$ de zones de Fresnel dans l'ouverture savoir:

$$z = \frac{a^2}{\lambda}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{F_0}\right) = 2p.$$

2° cas. L'instrument est une ouverture circulaire centrée sur l'axe d'un instrument convergent.

Supposons la source vibrante ponctuelle située sur l'axe de l'instrument qui en donne une image réelle située en F (fig. 5) à la distance F du diaphragme circulaire.

Le retard élémentaire δ a ici pour expression

$$\delta = \frac{s^2}{2}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{F}\right).$$

Il décroît le long de oF jusqu'en F, où il est nul, conformément à la définition du foyer conjugué F dans la théorie ondulatoire. Au-delà du foyer F, le retard élémentaire δ se change en une avance qui croît constamment avec r.

Le vecteur de la vibration résultante en chaque point M de l'axe se définit encore à l'aide d'une circonférence con-

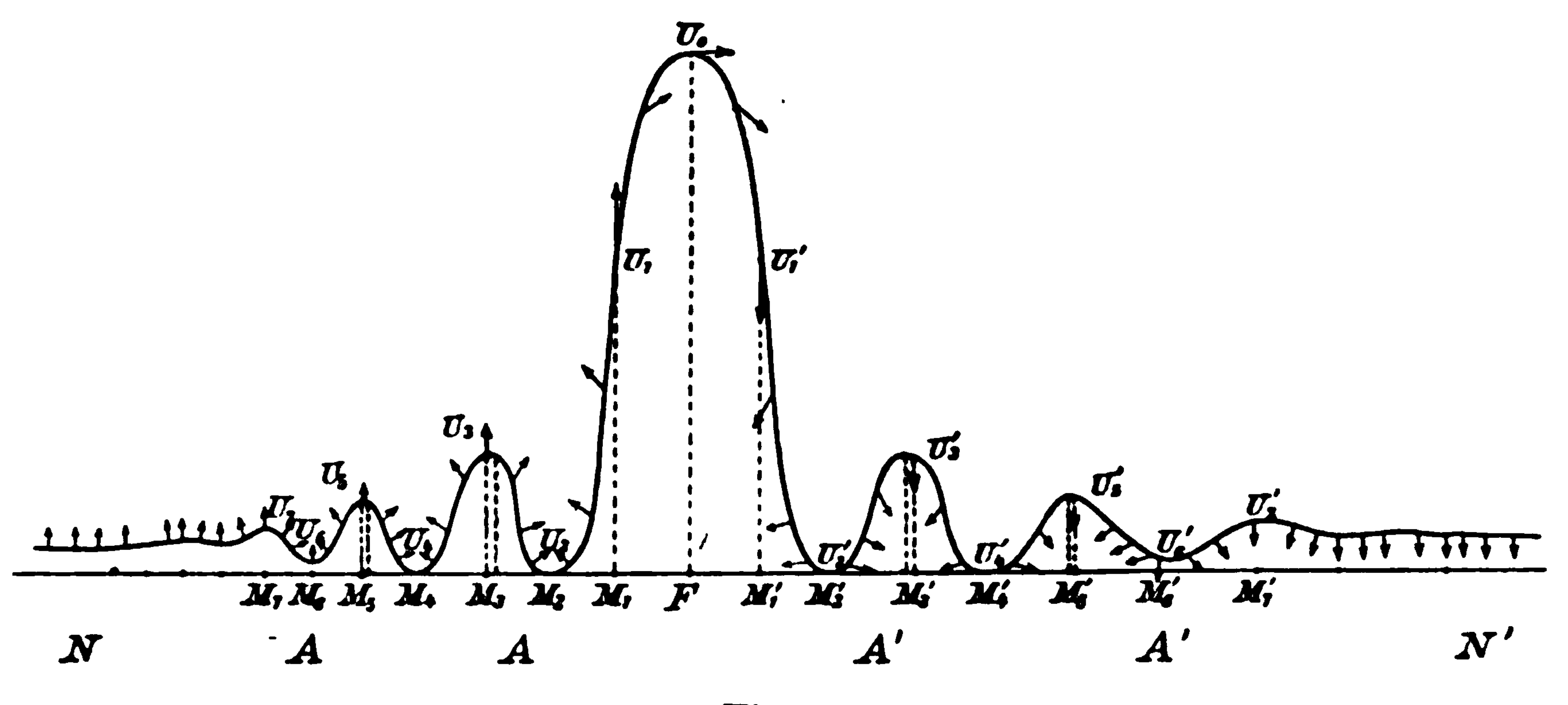


Fig. 5.

struite d'après la règle graphique de Fresnel. Le rayon R de la circonférence varie avec la position de M et il en résulte des variations d'amplitude de la vibration résultante; la courbe de la fig. 5 représente ces variations le long de l'axe focal. Cette variation du rayon R avec r ne complique en rien la discussion des variations de l'anomalie φ de la phase; les flèches de la fig. 5 représentent ces variations le long de l'axe focal.

On voit qu'il n'y a pas de discontinuité dans la propagation de la phase au foyer F, ni aux divers maximums d'intensité.[1] Du minimum U_2, antérieur au foyer F, jusqu'au minimum U_2', postérieur au foyer, l'anomalie de la phase *avance* continuement d'une demi-période. Un changement de

1) Les maximums d'intensité ne coincident pas exactement avec les points U_3, U_5, ... U_3', U_5' ... où le vecteur de la vibration est vertical et il n'y a pas de maximum au voisinage de U_1, ni de U_1'.

signe anomal en résulte pour la vibration; le vecteur de la vibration est dirigé vers le haut dans la région antérieure au foyer F (et exactement vertical en U_{2p-1}); il est, au contraire, dirigé vers le bas dans la région postérieure au foyer (et exactement vertical en U'_{2p-1}). Il y a un changement brusque du signe de la vibration aux minimums nuls $U_2, U_4, \ldots$; $U_2', U_4', \ldots$ les plus voisins du foyer.

Ici encore, à cause de l'influence du diamètre apparent de l'ouverture et des irrégularités de l'instrument, ce renversement brusque du sens de la vibration est en réalité un *retard* de près d'une demi-période, pris, dans le sens de propagation, dans un espace d'autant plus petit que le diamètre apparent de la source est plus petit et l'instrument plus régulier; *la vitesse de propagation de la phase est très voisine de zéro* aux minimums les plus voisins du foyer F. Nulle part elle n'est infinie et l'on trouve aisément que ses plus grandes valeurs dépassent à peine la vitesse normale W.

Les irrégularités provenant du diamètre apparent de la source et des défauts du contour de l'ouverture produisent, en général, deux zones de propagation à vitesse normale W, l'une en N avant le foyer (où le vecteur de la vibration est vertical et dirigé vers le haut), l'autre en N', après le foyer (où le vecteur est vertical et dirigé vers le bas). L'opposition de signe entre les vecteurs de N et de N' constitue le résultat déjà établi par M. Gouy.

Les autres lois sont nouvelles et n'ont aucune relation avec les lois de l'émission par un centre d'ébranlement.

D'après les théories qui assimilent un foyer à un centre d'ébranlement, le changement de signe anomal se produirait au voisinage du foyer dans une région de longueur comparable à la longueur d'onde λ seulement; la vitesse de propagation de la phase serait infinie au foyer.

J'ai contrôlé la théorie résumée ici par des expériences optiques d'interférence que je décrirai dans le Journal de Physique. J'ai pu observer les franges d'interférence jusqu'au foyer même, et les anomalies de la propagation jusqu'à des millions de longueurs d'onde du foyer.

(Eingegangen 25. September 1903.)

68. Über zwei Sätze der Elektrostatik.

Von **W. Feussner** in Marburg i. H.

Bei der Betrachtung der Energieverhältnisse eines beliebigen Leitersystems pflegt der Satz abgeleitet zu werden[1]:

Wenn bei derselben unendlich kleinen Lagenänderung der Leiter eines beliebigen Systems einmal die Elektrizitätsmenge, ein andermal das Potential jedes Leiters unverändert gelassen wird, so sind die Änderungen der potentiellen Energie des Systems in beiden Fällen gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen.

In ganz ähnlicher Weise kann man die beiden folgenden Sätze erhalten, welche meines Wissens noch nicht ausgesprochen worden sind:

I. *Wenn bei denselben unendlich kleinen Änderungen der Potentiale der Leiter eines beliebigen Systems einmal die Elektrizitätsmenge, ein andermal die Lage jedes Leiters unverändert gelassen wird, so ist im zweiten Falle die Änderung der potentiellen Energie des Systems doppelt so groß wie im ersten und von gleichem Vorzeichen.*

II. *Wenn bei denselben unendlich kleinen Änderungen der Elektrizitätsmengen der Leiter einmal das Potential, ein andermal die Lage jedes Leiters unverändert gelassen wird, so ist im zweiten Falle die Änderung der potentiellen Energie des Systems doppelt so groß wie im ersten und von gleichem Vorzeichen.*

Es mögen die Elektrizitätsmengen der einzelnen Leiter $E_1, E_2, E_3 \ldots$, ihre Potentiale $V_1, V_2, V_3 \ldots$ genannt werden, dann ist die potentielle Energie Ω des ganzen Systems:

$$(1) \qquad \Omega = \tfrac{1}{2}(E_1 V_1 + E_2 V_2 + E_3 V_3 + \ldots).$$

1) Vgl. z. B. Kirchhoff, Vorlesungen über Elektrizität u. Magnetismus p. 83 u. f.

Dabei bestehen bekanntlich zwischen den E und V die Gleichungen:

$$(2)\quad \begin{cases} E_1 = a_{11} V_1 + a_{12} V_2 + a_{13} V_3 + \dots \\ E_2 = a_{21} V_1 + a_{22} V_2 + a_{23} V_3 + \dots \\ E_3 = a_{31} V_1 + a_{32} V_2 + a_{33} V_3 + \dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ a_{12} = a_{21}, \quad a_{13} = a_{31}, \dots \end{cases}$$

oder auch:

$$(2a)\quad \begin{cases} V_1 = b_{11} E_1 + b_{12} E_2 + b_{13} E_3 + \dots \\ V_2 = b_{21} E_1 + b_{22} E_2 + b_{23} E_3 + \dots \\ V_3 = b_{31} E_1 + b_{32} E_2 + b_{33} E_3 + \dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ b_{12} = b_{21}, \quad b_{13} = b_{31}, \dots, \end{cases}$$

worin die a und b Koeffizienten sind, die nur von den räumlichen Verhältnissen, der Größe, Gestalt und Lage der Leiter abhängen.

Demnach ist auch

$$(3)\quad \begin{cases} \Omega = \tfrac{1}{2}(a_{11} V_1^2 + 2a_{12} V_1 V_2 + 2a_{13} V_1 V_3 + \dots \\ \qquad\qquad + a_{22} V_2^2 \quad + 2a_{23} V_2 V_3 + \dots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + \quad a_{33} V_3^2 \quad + \dots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + \quad \dots\dots\dots) \\ \quad = \tfrac{1}{2}(b_{11} E_1^2 + 2b_{12} E_1 E_2 + 2b_{13} E_1 E_3 + \dots \\ \qquad\qquad + b_{22} E_2^2 \quad + 2b_{23} E_2 E_3 + \dots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + \quad b_{33} E_3^2 \quad + \dots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + \quad \dots\dots\dots). \end{cases}$$

Wenn nun bei unveränderten E eine unendlich kleine Energieänderung $\delta \Omega_e$ des Systems stattfindet, so ändern sich im allgemeinen zugleich die a (und damit auch die b) und die V, und man hat nach (3):

$$
(4)\quad \left\{
\begin{aligned}
\delta\Omega_e = \tfrac{1}{2}(E_1^2\,\delta b_{11} &+ 2E_1E_2\,\delta b_{12} + 2E_1E_3\,\delta b_{13} + \ldots \\
&+ E_2^2\,\delta b_{22} \quad + 2E_2E_3\,\delta b_{23} + \ldots \\
&\qquad\qquad + 2E_3^2\,\delta b_{33} + \ldots \\
&\qquad\qquad + \ldots\ldots\ldots) \\
= a_{11}V_1\,\delta V_1 &+ a_{12}(V_1\,\delta V_2 + V_2\,\delta V_1) \\
&+ a_{13}(V_1\,\delta V_3 + V_3\,\delta V_1) + \ldots \\
&+ a_{22}\,V_2\,\delta V_2 + a_{23}(V_2\,\delta V_3 + V_3\,\delta V_2) + \ldots \\
&\qquad + a_{33}\,V_3\,\delta V_3 + \ldots \\
&\qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots \\
+ \tfrac{1}{2}(V_1^2\,\delta a_{11} &+ 2V_1V_2\,\delta a_{12} + 2V_1V_3\,\delta a_{13} + \ldots \\
&+ V_2^2\,\delta a_{22} \quad + 2V_2V_3\,\delta a_{23} + \ldots \\
&\qquad\qquad + V_3^2\,\delta a_{33} + \ldots \\
= \delta\Omega_1 + \delta\Omega_2, &\qquad\qquad + \ldots\ldots\ldots)
\end{aligned}
\right.
$$

wenn man mit $\delta\Omega_1$ den von der Änderung der V, mit $\delta\Omega_2$ den von der Änderung der a herrührenden Teil von $\delta\Omega_e$ bezeichnet. Da sich vorausgesetztermaßen die E nicht ändern, hat man nach (2)

$$
\begin{aligned}
a_{11}\,\delta V_1 &+ a_{12}\,\delta V_2 + a_{13}\,\delta V_3 + \ldots \\
&= -(V_1\,\delta a_{11} + V_2\,\delta a_{12} + V_3\,\delta a_{13} + \ldots) \\
a_{21}\,\delta V_1 &+ a_{22}\,\delta V_2 + a_{23}\,\delta V_3 + \ldots \\
&= -(V_1\,\delta a_{21} + V_2\,\delta a_{22} + V_3\,\delta a_{23} + \ldots) \\
a_{31}\,\delta V_1 &+ a_{32}\,\delta V_2 + a_{33}\,\delta V_3 + \ldots \\
&= -(V_1\,\delta a_{31} + V_2\,\delta a_{31} + V_3\,\delta a_{33} + \ldots) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
$$

Multipliziert man diese Gleichungen der Reihe nach mit V_1, V_2, $V_3\ldots$ und addiert sie, so erhält man

$$(5)\qquad \delta\Omega_1 = -2\,\delta\Omega_2,$$

also ist von den zwei Teilen, aus welchen $\delta\Omega_e$ besteht, der erste, von der Änderung der V herrührende doppelt so groß und von entgegengesetztem Vorzeichen, wie der zweite von der Lagenänderung herrührende. Es ist das die Folge davon, daß Ω eine homogene Funktion zweiten Grads in den V, aber ersten Grads in den a ist, während die E homogene Funktionen ersten Grads in den V und a, und zwar die partiellen Differentialquotienten von Ω nach den V sind.

Aus (4) und (5) folgt nun

(6) $$\delta \Omega_e = \tfrac{1}{2} \delta \Omega_1 = - \delta \Omega_2.$$

Vergleicht man hiermit diejenige Energieänderung $\delta \Omega_a$, welche bei gleicher Änderung δV_1, δV_2, $\delta V_3 \ldots$ der Potentiale wie eben, aber unveränderter Lage der Leiter eintritt, wobei natürlich gleichzeitig eine Änderung der E stattfinden muß, so hat man aus (3):

(7) $$\delta \Omega_a = \delta \Omega_1.$$

Die Gleichungen (6) und (7) enthalten den ersten der obigen Sätze (I).

Ganz entsprechend erhält man für eine unendlich kleine Energieänderung $\delta \Omega_v$ bei gleichbleibenden V nach (3):

(8) $$\left\{\begin{aligned} \delta \Omega_v = \tfrac{1}{2}(V_1^2 \delta a_{11} &+ 2 V_1 V_2 \delta a_{12} + 2 V_1 V_3 \delta a_{13} + \ldots \\ &+ V_2^2 \delta a_{22} + 2 V_2 V_3 \delta a_{23} + \ldots \\ &+ V_3^2 \delta a_{33} + \ldots \\ &+ \ldots\ldots\ldots) \\ = b_{11} E_1 \delta E_1 &+ b_{12}(E_1 \delta E_2 + E_2 \delta E_1) \\ &+ b_{13}(E_1 \delta E_3 + E_3 \delta E_1) + \ldots \\ &+ b_{22} E_2 \delta E_2 + b_{23}(E_2 \delta E_3 + E_3 \delta E_2) + \ldots \\ &+ b_{33} E_3 \delta E_3 + \ldots \\ &+ \ldots\ldots\ldots \\ + \tfrac{1}{2}(E_1^2 \delta b_{11} &+ 2 E_1 E_2 \delta b_{12} + 2 E_1 E_3 \delta b_{13} + \ldots \\ &+ E_2^2 \delta b_{22} + 2 E_2 E_3 \delta b_{23} + \ldots \\ &+ E_3^2 \delta b_{33} + \ldots \\ &+ \ldots\ldots\ldots) \\ = \delta \Omega_3 &+ \delta \Omega_4, \end{aligned}\right.$$

wenn der von der Änderung der E herrührende Teil der Energieänderung durch $\delta \Omega_3$, der von der Änderung der b herrührende durch $\delta \Omega_4$ bezeichnet wird.

Aus (2a) folgt dann wegen der Unveränderlichkeit der V:

$$\begin{aligned} b_{11} \delta E_1 + b_{12} \delta E_2 + b_{13} \delta E_3 + \ldots \\ = -(E_1 \delta b_{11} + E_2 \delta b_{12} + E_3 \delta b_{13} + \ldots) \\ b_{21} \delta E_1 + b_{22} \delta E_2 + b_{23} \delta E_3 + \ldots \\ = -(E_1 \delta b_{21} + E_2 \delta b_{22} + E_3 \delta b_{23} + \ldots) \\ b_{31} \delta E_1 + b_{32} \delta E_2 + b_{33} \delta E_3 + \ldots \\ = -(E_1 \delta b_{31} + E_2 \delta b_{32} + E_3 \delta b_{33} + \ldots) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

und wenn man diese Gleichungen der Reihe nach mit E_1, E_2, E_3 ... multipliziert und addiert

$$\delta \Omega_3 = -2 \delta \Omega_4, \tag{9}$$

also

$$\delta \Omega_v = \tfrac{1}{2} \delta \Omega_3 = -\delta \Omega_4. \tag{10}$$

Die Energieänderung $\delta \Omega_b$, welche bei gleicher Änderung δE_1, δE_2, δE_3 ... der Elektrizitätsmengen wie eben, aber unveränderter Lage der Leiter eintritt, ist nach (3):

$$\delta \Omega_b = \delta \Omega_3. \tag{11}$$

Die Gleichungen (10) und (11) sprechen den zweiten der obigen Sätze (II) aus.

Bestimmt man noch, daß die Lagenänderung der Leiter bei $\delta \Omega_e$ und $\delta \Omega_v$ die *gleiche* sein soll, so ergibt sich aus (4) und (8):

$$\delta \Omega_e = \delta \Omega_4$$

und

$$\delta \Omega_v = \delta \Omega_2,$$

also

$$\delta \Omega_e = \tfrac{1}{2} \delta \Omega_a = -\tfrac{1}{2} \delta \Omega_b = -\delta \Omega_v,$$

worin außer unseren zwei Sätzen noch der zuerst erwähnte enthalten ist.

Übrigens können, wenn der letztere eingangs erwähnte Satz als erwiesen angenommen wird, die Sätze (I) und (II) ohne jede Rechnung aus ihm abgeleitet werden. Man wende nämlich jenen Satz auf folgenden Vorgang an: Zunächst werde dem System eine beliebige unendlich kleine Lagenänderung bei gleichbleibenden *Elektrizitätsmengen* erteilt, sodann dieselbe Lagenänderung *rückwärts*, so daß sich das System wieder in der Anfangslage befindet, ausgeführt, diesmal aber bei gleichbleibenden *Potentialen*. Daraus ergibt sich Satz (I), bei entsprechender Vertauschung von Elektrizitätsmengen und Potentialen Satz (II).

(Eingegangen 25. September 1903.)

69. On certain theorems in probability.

By S. H. Burbury in London.

In this investigation $\xi_1 \ldots \xi_n$ are a set of variables concerning which I assume fundamentally that they are very numerous, and all of the same dimensions, and that they vary according to the following law, namely the chance that they shall lie respectively within the limits $\xi_1 \ldots \xi_1 + \partial \xi_1$ etc. is proportional to $e^{-Q} \partial \xi_1 \ldots \partial \xi_n$. Here Q is generally a homogeneous quadratic function of $\xi_1 \ldots \xi_n$ with constant coefficients, viz

$$Q = a_1 \xi_1^2 + b_{12} \xi_1 \xi_2 + a_2 \xi_2^2 + \text{etc.}$$

Let this be called Law P.

2. I propose in part I to consider the probable values of ξ_1 etc., when *a* certain *linear* function of $\xi_1 \ldots \xi_n$ namely

$$v = \sum \xi \frac{d v}{d \xi},$$

is given in value.

Also if there be more than one such linear function, e. g. u_1, u_2 etc., the correlation between them arising from their relations to $\xi_1 \ldots \xi_n$, and law P.

In part II I shall consider the probable values of $\xi_1 \ldots \xi_n$ when another *quadratic* function $\sum m \xi^2 = 2T$ is given in value.

3. Part I. This will be divided into two cases; case A in which Q has the very exceptional form $Q = \sum a \xi^2$, expressing the fact that every ξ is independent of every other ξ, and case B in which the ξ's are correlated inter se, and Q is the complete quadratic function above given. In case A, let u, v be linear functions of $\xi_1 \ldots \xi_n$, and we may suppose u to be formed from v by interchanging the coefficients.

If for instance $v = \mu_1 \xi_1 + \mu_2 \xi_2 +$ etc., u may be $\mu_r \xi_1 +$

$\mu_{r+1}\xi_2$ + etc., so that u and v are the same function of $\xi_1 \dots \xi_n$ taken from different points of view. —

Suppose now that v is known, but nothing is known concerning $\xi_1 \dots \xi_n$, except that

$$\sum \xi \frac{dv}{d\xi} = v,$$

and that Q has the special form $e^{-\sum a\xi^2}$.

What under these circumstances is the most probable value, and what the mean value, of any ξ_1 e. g. of $\xi_1{}^2$?

Since

$$v = \sum \xi \frac{dv}{d\xi}$$

is given, we have

$$\frac{dv}{d\xi_1}\partial\xi_1 + \frac{dv}{d\xi_2}\partial\xi_2 + \text{etc.} = 0, \tag{1}$$

and for the most probable combination of the ξ's, we make $\sum a\xi^2$ minimum, that is

$$a_1\xi_1\partial\xi_1 + a_2\xi_2\partial\xi_2 + \text{etc.} = 0, \tag{2}$$

whence

$$\xi_1 = \lambda\frac{1}{a_1}\frac{dv}{d\xi_1}, \quad \xi_2 = \lambda\frac{1}{a_2}\frac{dv}{d\xi_2} \text{ etc.,} \tag{3}$$

λ being an indeterminate multiplier.

Multiplying equations (3) in order by $dv/d\xi_1$, $dv/d\xi_2$ etc., and adding, we get

$$\sum \xi \frac{dv}{d\xi} = \lambda \sum \frac{1}{a}\left(\frac{dv}{d\xi}\right)^2,$$

that is

$$v = \lambda \sum \frac{1}{a}\left(\frac{dv}{d\xi}\right)^2,$$

whence

$$\lambda = v \Big/ \sum \frac{1}{a}\left(\frac{dv}{d\xi}\right)^2 \tag{4}$$

and

$$\left\{\begin{aligned} \xi_1 &= v\frac{1}{a_1}\frac{dv}{d\xi_1} \Big/ \sum \frac{1}{a}\left(\frac{dv}{d\xi}\right)^2 \\ \xi_2 &= v\frac{1}{a_2}\frac{dv}{d\xi_2} \Big/ \sum \frac{1}{a}\left(\frac{dv}{d\xi}\right)^2 \end{aligned}\right. \tag{5}$$

etc. = etc.

These are the most probable values of ξ_1, ξ_2 etc.

5. The mean value of ξ_1 is

$$\bar{\xi}_1 = \int\int_{-\infty}^{+\infty} \ldots e^{-\Sigma a \xi^2} \xi_1 \, d\xi_1 \ldots d\xi_n \div \int\int_{-\infty}^{+\infty} \ldots e^{-\Sigma a \xi^2} d\xi_1 \ldots d\xi_n$$

subject to the condition that

$$\sum \xi \frac{dv}{d\xi} = v.$$

It is identical with the most probable value above given.

6. Now while

$$v = \sum \xi \frac{dv}{d\xi},$$

let u be another linear function of $\xi_1 \ldots \xi_n$.

Then v having a known value, but nothing being known of the ξ's except that

$$\sum \xi \frac{dv}{d\xi} = v,$$

and the law of probability $e^{-\Sigma a \xi^2}$, what is the probable value of u?

We have, whatever $\xi_1 \ldots \xi_n$ may be,

$$u = \sum \xi \frac{du}{d\xi},$$

and therefore

$$\bar{u} = \sum \bar{\xi} \frac{du}{d\xi},$$

$\bar{\xi}_1 \ldots \bar{\xi}_n$ being the mean values above found. That is:

$$\text{(5a)} \quad \begin{cases} \bar{u} = v \dfrac{du}{d\xi_1} \dfrac{1}{a_1} \dfrac{dv}{d\xi_1} \Big/ \sum \dfrac{1}{a} \left(\dfrac{dv}{d\xi}\right)^2 \\ \quad + v \dfrac{du}{d\xi_2} \dfrac{1}{a_2} \dfrac{dv}{d\xi_2} \Big/ \sum \dfrac{1}{a} \left(\dfrac{dv}{d\xi}\right)^2 + \text{etc.,} \end{cases}$$

that is

$$\bar{u} = v \sum \frac{du}{d\xi} \frac{1}{a} \frac{dv}{d\xi} \Big/ \sum \frac{1}{a} \left(\frac{dv}{d\xi}\right)^2.$$

If u were given instead of v, the mean value of v would be

$$\bar{v} = u \sum \frac{dv}{d\xi} \frac{1}{a} \frac{du}{d\xi} \Big/ \sum \frac{1}{a} \left(\frac{du}{d\xi}\right)^2.$$

These expressions define the correlation between u and v.

7. Let us consider the expression for a given v. —
In the denominator

$$\sum \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{d v}{d \xi} \right)^2$$

every term is positive, and they cannot all be zero, because v is by hypothesis a function of $\xi_1 \ldots \xi_n$. — Nevertheless many of them may be zero or negligible, provided that some of them are not negligible.

The same is true of $du/d\xi_1 \ldots du/d\xi_n$.

8. In the numerator

$$\sum \frac{d u}{d \xi} \frac{1}{a} \frac{d v}{d \xi}$$

let us suppose that for $\xi_1 \ldots \xi_r$, $du/d\xi$ is not negligible, but for all the other ξ's $du/d\xi$ is negligible.

Similarly for ξ_s, $\xi_{s+1} \ldots \xi_{s+t}$, $dv/d\xi$ is not negligible, but for all the others it is negligible.

We might say u has a *sphere of influence* extending from ξ_1 to ξ_r, and v a *sphere of influence* extending from ξ_s to ξ_{s+t}.

If $s > r$, each of the products $\frac{d u}{d \xi} \frac{d v}{d \xi}$ has at least one of its factors negligible — the correlation is inappreciable. — If on the other hand $s < r$, one at least of the products $\frac{d u}{d \xi} \frac{d v}{d \xi}$ has both factors appreciable.

The correlation is therefore generally appreciable, though it may happen in special cases that the terms $\frac{d u}{d \xi} \frac{1}{a} \frac{d v}{d \xi}$, which do not vanish, are of different signs, and in the aggregate cancel each other. We might say generally that the correlation is appreciable or not, according as the two spheres of influence do or do not intersect.

9. It thus appears that even if the ξ's vary independently of each other, the u's derived from them as linear functions are, if each u is affected by more than one ξ, in general correlated. — Suppose for example the ξ's define the state of a material system at an initial instant, and $u_1 \ldots u_n$ are the corresponding values after time t. Then, the motion of the

system being continuous, $u_1 \dots u_n$ are determinate functions of $\xi_1 \dots \xi_n$ and t — and however independent $\xi_1 \dots \xi_n$ are of each other, $u_1 \dots u_n$ are in general correlated.

10. If the ξ's, and also the u's, have positions in space, we may expect that the sphere of influence of any u will be limited in space, extending for a certain distance round its position. — If that be so the intersection of the spheres of influence of u_1, u_2 will in general depend on the distance of u_1 from u_2. — They will be sensibly correlated if near enough to each other.

11. Case B. — The ξ's are correlated inter se.

Instead of the law $e^{-\Sigma a \xi^2}$, which expresses the mutual independence of $\xi_1 \dots \xi_n$, we must now use e^{-Q} of art 1.

If v or $\sum \xi \, dv/d\xi$ be now given in value, but nothing else is known of the ξ's except the law of probability e^{-Q}, what is the most probable value of any ξ, $e \cdot g$ ξ_1? That is found by an easy extension of the method of art 4.

Let namely D be the determinant of the coefficients in Q_1 viz

$$D = \begin{vmatrix} 2a_1 & b_{12} & b_{13} & \dots \\ b_{21} & 2a_2 & b_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

and let D_{pq} be the minor formed by omitting row p and column q.

Then, if $\bar{u}$ be the most probable value of u, given v,

$$\bar{u} = v\, Q(u\,v) \,/\, Q(v\,v),$$

in which

$$\begin{aligned} Q(v\,v) = {} & \frac{dv}{d\xi_1}\left(\frac{dv}{d\xi_1}\frac{D_{11}}{D} + \frac{dv}{d\xi_2}\frac{D_{12}}{D} + \text{etc.}\right. \\ & + \frac{dv}{d\xi_2}\left(\frac{dv}{d\xi_1}\frac{D_{21}}{D} + \frac{dv}{d\xi_2}\frac{D_{22}}{D} + \text{etc.}\right. \\ & + \frac{dv}{d\xi_3}\ \text{etc.} \end{aligned}$$

Also $Q\ (u\ v)$ is the same expression with each factor $dv/d\xi$ outside of the bracket replaced by the corresponding $du/d\xi$. — Inasmuch as no restriction is here imposed on

the values of ξ_1^2 etc., it is essential in this case that Q should be positive, that is (see art 13) that D should be positive.

12. Part II. — Instead of a linear function of $\xi_1 \dots \xi_n$ being given, let next the quadratic function

$$m_1 \xi_1^2 + m_2 \xi_2^2 + \text{etc.} = 2T,$$

in which the m's are positive constants, be given, and let the law of distribution of $\xi_1 \dots \xi_n$ be $e^{-Q}\, d\xi_1 \dots d\xi_n$ as before. — To find the most probable values of $\xi_1 \dots \xi_n$ we now proceed as follows.

Since T is given,

$$\sum m\xi\,\partial\xi = 0.$$

Since Q is to be minimum,

$$\sum \frac{dQ}{d\xi}\,\partial\xi = 0,$$

therefore

$$(6)\qquad \begin{cases} 2a_1\xi_1 + b_{12}\xi_2 + b_{13}\xi_3 + \text{etc.} = 2\lambda m_1 \xi_1 \\ b_{21}\xi_1 + 2a_2\xi_2 + b_{23}\xi_3 + \text{etc.} = 2\lambda m_2 \xi_2 \\ \qquad\qquad \text{etc.} \qquad\qquad = \text{etc.} \end{cases}$$

Then λ is given by the determinantal equation.

$$(7)\qquad \begin{vmatrix} \left(\frac{a_1}{m_1} - \lambda\right) & \frac{b_{12}}{2m_1} & \frac{b_{13}}{2m_1} & \dots \\ \frac{b_{21}}{2m_2} & \left(\frac{a_2}{m_2} - \lambda\right) & \frac{b_{23}}{2m_2} & \dots \\ \frac{b_{31}}{2m_3} & \frac{b_{32}}{2m_3} & \left(\frac{a_3}{m_3} - \lambda\right) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

If λ be any real root of that equation, its substitution in (6) determines the ratios ξ_1/ξ_2 etc. —

Again multiplying (6) in order by $\xi_1 \dots \xi_n$, and adding, we obtain

$$(7\text{a})\qquad Q = \frac{1}{2}\sum \xi \frac{dQ}{d\xi} = 2\lambda T,$$

from which can now be found the actual values of $\xi_1 \dots \xi_n$, when Q is maximum or minimum given T.

13. Since the values of ξ_1^2 etc. are now finite if T is finite, it is no longer necessary that Q or λ should be positive. Negative roots of (7) are therefore admissible. —

14. Now (7) may be put in the form

$$(8) \qquad F = \lambda^n - B_1 \lambda^{n-1} + B_2 \lambda^{n-2} - \ldots \pm B_n = 0,$$

the term B_n having the positive or negative sign *prefixed* according as n is even or odd. In this expression B_n is the complete determinant D derived from equation (7) also

$$B_1 = \sum \frac{a}{m},$$

B_2 is the sum of all the coaxial minors of D having 2^2 constituents, B_3 the same with 3^2 constituents, and so on.

If D and each of its coaxial minors are positive, every B is *intrinsically* positive — therefore since the terms in F have alternatively the + and − signs *prefixed*, there are no continuations of sign among them, and therefore by the rule of signs $F = 0$ has no negative root. Every λ is positive, and therefore $Q = 2\lambda T$ is positive when minimum. —

15. Now the coefficients a are assumed to be positive and invariable, the b's subject to variation, and I here confine myself to the case in which the b's are always negative. — As any b diminishes, (i. e. b^2 increases) the determinant D, so long as all its coaxial minors are positive, diminishes, and approaches zero. — But if D_{11} be one of the first coaxial minors of D, $D < 2 a_1 D_{11}$ so long as all the coaxial minors are positive. — It follows that D_{11} is positive when $D = 0$.

For the same reason if and when the first coaxial minors D_{11}, D_{22} etc. become zero, the second coaxial minors D_{1122}, etc. derived from them are still positive. The coefficients B in (8), if they change sign, change sign successively from right to left. —

16. Again when D — *i. e* B_n — changes sign, there is one continuation of sign among the terms in (8) and therefore one negative root. — But the changes of sign of B_{n-1}, B_{n-2} etc. to B_2 inclusive, being successive from right to left, do not introduce any more continuations of sign. — There is therefore only one negative root of (8).

Again it follows from the preceding, that if D' be any coaxial minor of D, and b any anaxial constituent of it, dD'/db is positive, that is D' diminishes as b, being negative, increases in negative value. Therefore every dB/db is positive.

17. Let now λ_1 be the single negative root of (8), F_1 the corresponding value of F, namely

$$F_1 = \lambda_1^n - B_1 \lambda_1^{n-1} + B_2 \lambda_1^{n-2} + \text{etc.}$$

then it can be shown that, for any b, $d\lambda_1/db$ is positive.

For

$$\frac{d\lambda_1}{db} = -\frac{dF_1}{db} \Big/ \frac{dF_1}{d\lambda_1},$$

in which dF_1/db is taken with λ_1 constant, $dF_1/d\lambda$ with b constant.

But

$$\frac{dF_1}{db} = \frac{dB_2}{db}\lambda_1^{n-2} - \frac{dB_3}{db}\lambda_1^{n-3} + \text{etc.},$$

and is therefore (since λ_1 is negative and every dB/db positive), positive if n be even, negative if n be odd.

But if n be even, F is positive when $\lambda = -\infty$. Therefore $dF/d\lambda$ is negative when the curve F first cuts the axis, i. e. when $\lambda = \lambda_1$.

If on the other hand n is odd, F is negative when $\lambda = -\infty$, and $dF_1/d\lambda$ is positive when $\lambda = \lambda_1$.

Therefore whether n be even or odd, $d\lambda_1/db$ is positive, that is as b, being negative, increases in absolute value, λ_1, being negative, increases in absolute value.

Solutions of the equation (8).

18. Equation (8) is easily solved when all the a coefficients in Q have the same value a, and all the b coefficients the same value b. For in that case the determinant

$$\begin{vmatrix} 2a & b & \cdots \\ b & 2a & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}$$

of r^2 constituents is equal to

$$(2a - b)^{r-1}(2a + \overline{r-1}\, b),$$

and we find

$$F = (\lambda - 2\overline{a - b})^{n-1}[\lambda - (2a + \overline{n-1}\,b)],$$

or F has $\overline{n-1}$ equal positive roots $2a - b$, and one other root

$$\lambda = 2a + \overline{n-1}\,b.$$

19. We can however solve (8) in the more general case when all the axial constituents in (7) have the same value, and all the anaxial constituents in each column of (7) except the last column have the same value.

Thus in (7) let

$$\frac{a_1}{m_1} = \frac{a_2}{m_2} = \text{etc.} = 2\alpha,$$

and

$$\frac{b_{21}}{2m_2} = \frac{b_{31}}{2m_3} = \ldots = \frac{b_{n-1,1}}{2m_{n-1}} = \beta_1,$$

$$\frac{b_{12}}{2m_1} = \frac{b_{32}}{2m_3} = \text{etc.} = \beta_2 \text{ etc.}$$

So that

$$D = \begin{vmatrix} 2\alpha & \beta_2 & \beta_3 & \ldots & \beta_{n-1} & \beta_1 \\ \beta_1 & 2\alpha & \beta_3 & \ldots & \beta_{n-1} & \beta_2 \\ \beta_1 & \beta_2 & 2\alpha & \ldots & \beta_{n-1} & \beta_3 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \ldots & 2\alpha & \beta_{n-1} \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \ldots & \beta_{n-1} & 2\alpha. \end{vmatrix}$$

We see by inspection that if $\beta_{n-1} = 2\alpha$ the two last lines are identical, and therefore $D = 0$. It follows that D contains $(2\alpha - \beta_{n-1})$ as a factor. But by supposing $\beta_{n-2} = 2\alpha$ we can prove in the same way that D contains $(2\alpha - \beta_{n-2})$ as a factor and so on.

Therefore D contains $(2\alpha - \beta_1)(2\alpha - \beta_2)\ldots(2\alpha - \beta_{n-1})$ as a factor. But D is a homogeneous function of degree n of $2\alpha, \beta_1, \ldots \beta_{n-1}$. Therefore the remaining factor of D is a linear function of $2\alpha, \beta_1$ etc. But since D contains the term $(2\alpha)^n$, the said linear function must be $2\alpha + \varphi(\beta_1 \ldots \beta_{n-1})$, where φ denotes a linear function. — But again D does not contain $(2\alpha)^{n-1}$. Therefore

$$\varphi(\beta_1 \ldots \beta_{n-1}) = \beta_1 + \beta_2 + \ldots + \beta_{n-1},$$

and

$$D = (2\alpha - \beta_1)(2\alpha - \beta_2)\ldots(2\alpha - \beta_{n-1})(2\alpha + \beta_1 + \beta_2 + \ldots + \beta_{n-1}).$$

Now D, or B_n, is the product of the roots of (8). — We infer that the roots of (8) are

$$(2\alpha - \beta_1),\ (2\alpha - \beta_2),\ \text{etc.}$$

all positive, and

$$2\alpha + \beta_1 + \beta_2 \ldots + \beta_{n-1}$$

which may be negative. —

Further by the same reasoning

$$D_{11} = (2\alpha - \beta_2)\ldots(2\alpha - \beta_{n-1})(2\alpha + \beta_2 + \ldots + \beta_{n-1})$$

and since the last factor does not contain β_1, D_{11} may be $+$ when D is $-$, but not vice versa. —

The above inference concerning the roots of (8) can be confirmed by showing that B_{n-1} is the sum of the products of the factors of D taken $n-1$ together, and that B_{n-2} etc. have the corresponding values.

20. If λ' be any positive root of (8), the chance of the distribution given by λ_1 occurring is to the chance of the distribution given by λ' occurring in the ratio $e^{-(\lambda_1 - \lambda')T}$.

Now

$$T = \tfrac{1}{2}\sum_1^n m\,\xi^2,$$

and n is a very great number. If therefore the mean value of $m\,\xi^2$ is not very small, the ratio $e^{-(\lambda_1 - \lambda')T}$ will be very great. So that the distribution given by the negative root λ_1 will be, not only the most probable, but in fact will represent approximately the generally prevailing distribution. —

21. Now let $\frac{1}{2}\sum m\,\xi^2$ instead of being a constant, be variable, and let the chance of its being between T and $T + \partial T$ be a function of T for example $e^{-KT}\partial T$, where K is a positive constant. Then for each value of T the prevailing distribution of the ξ's is given by $e^{-\lambda_1 T}$ and therefore the chance of any set of ξ's occurring for which $\frac{1}{2}\sum m\,\xi^2 = T$, is denoted by $e^{-(\lambda_1 + K)T}$. — But T is now unrestricted in value. Therefore the law of distribution e^{-Q} is impossible unless $(\lambda_1 + K)\,T$, or $\frac{1}{2}Q + KT$, is positive. —

22. I have said elsewhere that if ξ_1, ξ_2 etc. are the velocities of gas molecules the law e^{-Q} becomes impossible when Q becomes negative.

That is quite true if ξ_1^2, $\xi_1 \xi_2$, etc. are unrestricted in value, as usually assumed in the kinetic theory of gases. — In fact although ξ_1^2 etc. are ultimately unrestricted, yet for any finite group of n molecules part of an infinite system, they are subject to some such restriction as I have here supposed, namely that the chance of $m_1 \xi_1^2 + m_2 \xi_2^2 +$ etc. exceeding a very high value is very small, for instance e^{-KT}, and it seems to me that the limit of the law of distribution e^{-Q} should be, not $Q = 0$ but $Q = -2KT$.

(Eingegangen 26. September 1908.)

70. Note on the Soret Phenomenon.

By Wilder D. Bancroft in Ithaka (N. Y.).

In 1881 Soret[1]) published experiments showing that heating one end of a tube filled with a solution caused a diffusion of the solute to the colder end of the tube. Six years later van't Hoff[2]) offered an explanation based on the analogy between a dissolved substance and a gas. According to van't Hoff equilibrium should be reached when the osmotic pressure of the solute is uniform throughout the tube. This explanation is usually accepted as correct; but it can easily be shown that this is not the case.

We will consider first a tube filled with a single gas, the two ends being kept at different but constant temperatures. A necessary criterion of equilibrium is that there shall be a uniform pressure throughout the tube and the gas will therefore concentrate in the colder portion of the tube. If we have two gases in the tube both will concentrate in the colder portion of the tube. If we fill the tube with a mixture of two liquids, it will usually not be possible for both to concentrate in the colder portion of the tube. Owing to the relative incompressibility of liquids, the two components will have to diffuse in opposite directions. In other words, the relative concentrations will determine whether a given component will pass to the cold end or the hot end of the tube. For a given pair of temperatures and of components, there must be a given concentration for which no diffusion takes place. Some years ago a few preliminary experiments with acetone and water were made in my laboratory and this prediction was confirmed.

---

1) C. Soret, Ann. de chim. et phys. (5) 22. p. 293. 1881.
2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 487. 1887.

Since the direction of the diffusion changes sign with changing concentration, the criterion of equilibrium cannot be a uniform osmotic pressure and the explanation of van't Hoff can hold as a first approximation only for solutions in which the volume occupied by the solute may be neglected. What the real criteria for equilibrium are, is an interesting problem for which no satisfactory answer has yet been found.

Cornell University.

(Eingegangen 26. September 1903.)

71. Über die Bestimmung der thermischen Änderungen der Elastizitätskonstanten isotroper Körper aus den Temperaturänderungen bei der Drillung und der gleichförmigen Biegung.

Von **Anton Wassmuth** in Graz.

Bei der Deformation vollkommen elastischer Körper treten Temperaturänderungen τ auf, die auf Grund der Sätze der Thermodynamik berechnet werden können. Die Theorie dieser Vorgänge wurde bekanntlich (1857) von Lord Kelvin begründet, von Schiller (1879) und Planck (1880) erweitert und von W. Voigt (1889) nicht allein auf kristallinische Körper, sondern auch auf *größere* Temperaturänderungen ausgedehnt. Die für uns in Betracht kommenden Ergebnisse der allgemeinen Untersuchungen[1]) dieses Forschers sind in Kürze folgende:

Es seien u, v, w die *Verrückungen* eines Punktes x, y, z und die *Deformationsgrößen*:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = x_1, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = x_2, \quad \frac{\partial w}{\partial z} = x_3, \quad \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = x_4,$$

$$\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = x_5, \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = x_6,$$

sowie die *Druckkräfte*: $X_x = X_1$, $Y_y = X_2$, $Z_z = X_3$, $Y_z = Z_y = X_4$, $Z_x = X_z = X_5$, $X_y = Y_x = X_6$, so daß die elementare Arbeit der elastischen Kräfte für die *Volumseinheit*:

$$\delta\alpha = -X_1\,\delta x_1 - \ldots - X_6\,\delta x_6 = -\sum X_h\,\delta x_h$$

wird. Dann muß, wie W. Voigt zeigt, die freie Energie ξ (auch erstes thermodynamisches Potential genannt) für eine Änderung τ der Temperatur T die Form haben:

$$2\xi = \sum_h \sum_k c_{hk}\, x_h\, x_k - 2\tau \sum q_h\, x_h - r\tau^2,$$

wo die c_{hk} die isothermischen Elastizitätskonstanten heißen und die Indizes h und k wieder von 1 bis 6 gehen. Aus ξ findet man die Entropie

---

1) W. Voigt, Thermodynamik I. p. 300. 1903.

$$S = -\frac{\partial \xi}{\partial T} = -\frac{\partial \xi}{\partial \tau},$$

den Druck

$$X_h = -\frac{\partial \xi}{\partial x_h}$$

und die spezifische Wärme γ_x der Volumseinheit bei konstanter Deformation:

$$\gamma_x = T \frac{\partial S}{\partial T}.$$

Für *isotrope* Körper verschwinden eine Reihe der Konstanten c_{hk} und es bleiben nur:

$$c_{11} = c, \; c_{12} = c_1 \text{ und } c_{44} = \tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = c_2$$

und ebenso wird:

$$q_1 = q_2 = q_3 = q \text{ und } q_4 = q_5 = q_6 = 0.$$

Führt man noch die Änderung der Volumseinheit $\delta = x_1 + x_2 + x_3$ ein, so wird die freie Energie ξ für isotrope Körper gegeben durch:

$$(1) \quad \begin{cases} 2\xi = c_1 \delta^2 + c_2 [2(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2] \\ \qquad - 2 q \tau \delta - r \tau^2, \end{cases}$$

wobei:

$$c_2 = \frac{E}{2(1+\mu)}, \quad c_1 = \frac{E}{1+\mu} \frac{\mu}{1-2\mu}$$

ist und E den *gewöhnlich* so genannten Elastizitätsmodul, c_2 den Torsionsmodul, also μ das Verhältnis der Querkontraktion zur Längendilatation vorstellt. Es ist in aller Strenge die Entropie:

$$(2) \quad \begin{cases} S = -\frac{\partial \xi}{\partial T} = -\frac{1}{2} \left[\frac{d c_1}{d T} \delta^2 + \frac{d c_2}{d T} [2(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \right. \\ \qquad \left. + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2] \right] + \frac{d(q \tau)}{d \tau} \delta + \frac{1}{2} \frac{d(r \tau^2)}{d \tau}. \end{cases}$$

Dieser Ausdruck gleich Null gesetzt liefert die Temperaturänderung τ für eine *adiabatische* Deformation. An der Hand dieser Formel hat W. Voigt die Torsion eines Kreiszylinders behandelt.[1])

Die Druckkomponenten erscheinen unter der Form:

$$-X_1 = \frac{\partial \xi}{\partial x_1} = c_1 \delta + 2 c_2 x_1 - q \tau \text{ etc.}$$

1) l. c. p. 331.

Aus der freien Energie ξ erhält man das sogenannte zweite thermodynamische Potential ζ durch die Beziehung: $\zeta = \xi + (X_1 x_1 + \ldots + X_6 x_6)$ oder

$$2\zeta = -\sum_h \sum_k s_{hk} X_h X_k + 2\tau [a_1 X_1 + \ldots + a_6 X_6] - r_1 \tau^2,$$

wobei

$$r_1 = r + (a_1 q_1 + \ldots + a_6 q_6), \quad \sum_i c_{hi} s_{ki} = 0, \quad \sum_i c_{hi} s_{hi} = 1,$$
$$a_h = \sum_k s_{hk} q_k, \quad q_h = \sum_k c_{hk} a_k$$

ist und die s_{hk} Elastizitätsmodule heißen. Die Entropie S ergibt sich aus:

$$S = -\frac{\partial \zeta}{\partial \tau},$$

ferner ist

$$x_h = +\frac{\partial \zeta}{\partial X_h}$$

und die spezifische Wärme γ_X der Volumseinheit bei konstanter Spannung:

$$\gamma_X = T\frac{\partial S}{\partial T} = r_1 T = \gamma_x + T(a_1 q_1 + \ldots + a_6 q_6).$$

Für isotrope Körper werden die Formeln wieder einfacher; es wird dann:

$$(3) \quad \begin{cases} 2\zeta = -s_1 [X_1 + X_2 + X_3]^2 - s_2 [\frac{1}{2}(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) \\ \quad + X_4^2 + X_5^2 + X_6^2] + 2\alpha\tau(X_1 + X_2 + X_3) - \frac{\gamma_x}{T_0}\tau, \end{cases}$$

worin α den linearen Ausdehnungskoeffizienten darstellt und

$$s_2 = \frac{1}{c_2} = \frac{2(1+\mu)}{E}, \quad s_1 = s - \frac{1}{2}s_2 = -\frac{\mu}{E},$$
$$s = s_1 + \frac{1}{2}s_2 = \frac{1}{E}$$

ist.

Für die Entropie S gewinnt man den im folgenden ausschließlich angewandten Ausdruck:

$$(4) \quad \begin{cases} S = \frac{1}{2}\Big\{s_1'(X_1 + X_2 + X_3)^2 + \frac{1}{2}s_2'[(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2) \\ \quad + 2(X_4^2 + X_5^2 + X_6^2)]\Big\} - \alpha(X_1 + X_2 + X_3) + \frac{\gamma_x}{T_0}\tau, \end{cases}$$

wobei der Kürze wegen

$$s_1' = \frac{\partial s_1}{\partial T}, \quad s_2' = \frac{\partial s_2}{\partial T}$$

gesetzt ist.

Als allgemeineres Beispiel diene der Fall, daß ein isotroper Körper unter einen allseitig gleichen Normaldruck p gebracht werde, so daß $X_1 = X_2 = X_3 = p$, $X_4 = X_5 = X_6 = 0$ wird, dann ist für die adiabatische Kompression:

$$S = \tfrac{3}{2} p^2 [3 s_1' + \tfrac{1}{2} s_2'] - 3 \alpha p + \frac{\gamma_x}{T_0} \tau = 0$$

oder die Erwärmung τ gegeben durch:

$$\frac{\gamma_x}{T_0} \tau = 3 \alpha . p - \tfrac{3}{2} p^2 (3 s' - s_2'),$$

d. i.

$$\frac{\gamma_x}{T_0} \tau = 3 \alpha p + \tfrac{3}{2} p^2 \left[\frac{3}{E} \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial T} - \frac{1}{c_2} \cdot \frac{1}{c_2} \frac{\partial c_2}{\partial T} \right]. \tag{5}$$

Berücksichtigt man nur das erste Glied, so erhält man die gewöhnliche Formel; nur bei sehr hohen Drucken käme das zweite Glied in Betracht. So ist z. B. für Eisen nahe:

$$E = 21000 \,\mathrm{kg/mm^2}, \quad c_2 = 7000,$$

$$\frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial T} = - \frac{2{,}25}{10^4}, \quad \frac{1}{c_2} \frac{\partial c_2}{\partial T} = - \frac{3{,}035}{10^4},$$

also das zweite Glied verschwindend klein.

Von den Formen der elastischen Körper, die überhaupt in Betracht kommen können, empfehlen sich schon aus praktischen Gründen die von *Stäben* oder *Drähten* mit einem Querschnitte, dessen Dimensionen gegen die Länge des Stabes klein sind, das ist also der Fall des von Saint-Venant behandelten Problems. Wir denken uns demnach einen geraden zylindrischen Körper, auf dessen Grundflächen (Enden) irgend welche Druckkräfte wirken sollen; die Mantelfläche sei frei von Druckkräften. Zwischen den einzelnen Längsfasern ist dann überhaupt kein Druck; sie sind voneinander unabhängig. Der Einfachheit wegen werde angenommen — die Verallgemeinerung ist leicht —, daß der Querschnitt ein Kreis sei. Die Achse des Zylinders sei zur z-Achse gewählt.

Dann gelten bekanntlich[1]), wenn gleich die Voigtschen Konstanten eingeführt werden, die Formeln: $X_1 = X_2 = X_6 = 0$ und

1) G. Kirchhoff, Mechanik p. 403. 1897.

$$
(6)\quad
\begin{cases}
X_z = X_5 = -\frac{c}{2}y + \frac{b_1}{8}\frac{2c_2}{3c_1+2c_2}\left[\frac{4c_1+3c_2}{c_2}(R^2-x^2)-y^2\right] \\
\qquad\qquad - \frac{2c_1+c_2}{3c_1+2c_2}\frac{b_2}{2}xy \\
Y_z = X_4 = +\frac{c}{2}x - \frac{2c_1+c_2}{3c_1+2c_2}\frac{b_1}{2}xy \\
\qquad\qquad + \frac{b_2}{8}\frac{2c_2}{3c_1+2c_2}\left[\frac{4c_1+3c_2}{c_2}(R^2-y^2)-x^2\right] \\
Z_z = X_3 = a + a_1 x + a_2 y + z(b_1 x + b_2 y).
\end{cases}
$$

Die Konstanten a, a_1, a_2, b_1, b_2, c lassen sich leicht aus den Komponentensummen und Drehungsmomenten der Druckkräfte, die auf ein Ende wirken, berechnen. So ist z. B.:

$$
(7)\qquad \iint (x X_4 - y X_5)\, dx\, dy = c \, . \frac{\pi}{4} R^4 \text{ etc.}
$$

Diese Werte für X_3, X_4 und X_5 sind demnach in den Ausdruck für die Entropie:

$$
(8)\qquad S = \tfrac{1}{2}\left\{ s' X_3^2 + s_2'(X_4^2 + X_5^2)\right\} - \alpha X_3 + \frac{\gamma_x}{T}\tau
$$

einzuführen; durch Nullsetzen der Form 8 erhält man dann die Temperaturänderung τ als Funktion von x, y, z, die einer adiabatischen Änderung entspricht. Diesen so für τ gewonnenen Wert wird man, da sich nur ein mittleres $\bar{\tau}$ eines Querschnittes q beobachten läßt, noch mit $dq = dx \, . dy$ multiplizieren, über den Querschnitt integrieren und durch q dividieren.

Man sieht aber sofort, daß in dem so erhaltenen Mittelwerte $\bar{\tau}$ im allgemeinen auch die Koordinate z vorkommen wird, was eben besagt, daß für verschieden gelegene Querschnitte (verschiedene z) ebenfalls verschiedene $\bar{\tau}$ und demnach *Wärmeströmungen* auftreten müssen. Es gibt indes Fälle, wo alle Querschnitte desselben Zylinders *gleiche* Temperaturänderungen erfahren. Solche spezielle Fälle sind:

I. *Dehnung.* Alle Konstanten außer a sollen verschwinden, d. h. es sei $X_4 = X_5 = 0$, $X_3 = a$, dann wird:

$$
(9)\qquad \gamma_x \, . \frac{\bar{\tau}}{T} = \alpha X_3 + \tfrac{1}{2} X_3^2 \, . \frac{1}{E}\left(\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}\right).
$$

Bleibt man beim ersten Posten rechts stehen, so erhält man die gewöhnliche Thomsonsche Formel. Ist nämlich P der

Zug am Querschnitte q, σ das spezifische Gewicht, C die spezifische Wärme der Gewichtseinheit, so wird:

$$X_3 = -\frac{P}{q}, \quad \gamma_x = C.\sigma.419{,}10^5, \quad \frac{C\bar{\tau}}{T} = -\frac{\alpha P}{419{,}10^5.q\sigma}$$

die bekannte Form, indem $q\sigma$ das Gewicht der Längeneinheit vorstellt. Für große Zugkräfte käme, falls der Draht auch da noch vollkommen elastisch bliebe, noch das zweite Glied in Betracht; bei metallenen Stäben fiele dann, da hier

$$\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}$$

negativ ist, die Abkühlung bei der Dehnung (bez. Erwärmen beim Zusammenziehen) kleiner aus.

II. *Gleichförmige Biegung.* In diesem Falle verschwinden alle Konstanten bis auf a_1, so daß $X_3 = a_1 . x$, $X_4 = X_5 = 0$ wird. Die Konstante a_1 bestimmt sich aus dem biegenden Drehungsmomente M um die y-Achse, indem:

$$-M = \int (z X_5 - x X_3)\, d q = -a_1 \int x^2 d q = -a_1 \frac{\pi}{4} R^4$$

oder

$$a_1 = \frac{4M}{R^2 q}, \quad X_3 = \frac{4M}{R^2 q} x$$

ist. Hiermit wird:

$$S = \frac{s'}{2} X_3^2 - \alpha X_3 + \frac{\gamma_x}{T}\tau = 8 s' \frac{M^2}{R^4 q^2} x^2 - \frac{4M}{R^2 q}\alpha x + \frac{\gamma_x}{T}\tau = 0$$

und für die mittlere Temperaturänderung $\bar{\tau}$ erhält man wegen

$$\int x\, d q = 0 \quad \text{und} \quad \int x^2 d q = \frac{\pi}{4} R^4$$

$$\frac{\gamma_x}{T}\bar{\tau} = -s' \frac{M^2}{\frac{1}{2} R^6 \pi^2} .$$

Erfolgt die Drehung vom Momente M_a in das Moment M_b, so ist wegen

$$s' = \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\partial \frac{1}{E}}{\partial T} = -\frac{1}{E}\left(\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}\right)$$

die Temperaturänderung

$$(10) \qquad \frac{\gamma_x}{T}\vartheta_{ab} = \frac{\gamma_x}{T}(\bar{\tau}_b - \bar{\tau}_a) = \frac{1}{E}\left(\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}\right)\frac{M_b^2 - M_a^2}{\frac{1}{2} R^6 \pi^2} .$$

Hat der Querschnitt q eine andere Form als die eines Kreises, so muß statt $\frac{1}{2}\pi^2 R^6$ der Ausdruck $2q^2\varkappa_y^2$ genommen werden, wo $\varkappa_y$ den Trägheitsradius senkrecht zur Biegungsebene vorstellt, der Schwerpunkt in der z-Achse liegt und die Hauptachsen des q als Achsen der x und y gewählt werden.[1] Für die Metalle ist

$$\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T} = \varepsilon$$

negativ, demnach bringt nach (10) eine gleichförmige Biegung eines Metallstabes eine *Abkühlung* hervor, was meine Versuche bestätigten. Die Formel (10), zuerst von W. Voigt aufgestellt, stellt demnach einen Zusammenhang zwischen der Abkühlung ϑ_{ab} und der Änderung des Elastizitätsmoduls, d. i.:

$$\varepsilon = \frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T},$$

dar, so daß ε an der Hand der Voigtschen Formel, falls ϑ_{ab} sicher gemessen wurde, berechnet werden kann. Diesen Weg, ε auf *neue* Art zu ermitteln, habe ich eingeschlagen[2] und für zwei verschiedene Stahlstäbe hierfür die Werte $2{,}62 \times 10^{-4}$, $2{,}34 \times 10^{-4}$, $2{,}45 \times 10^{-4}$ und $2{,}23 \times 10^{-4}$ erhalten, deren Mittel $\mathbf{2{,}41 \times 10^{-4}}$ von dem Mittel $2{,}29 \times 10^{-4}$, wie es die Beobachtungen von Katzenelsohn ($2{,}33 \times 10^{-4}$) und Cl. Schäfer ($2{,}25 \times 10^{-4}$) für Eisen lieferten, um weniger als 5 Proz. abweicht. Versuche mit Stäben aus anderem Material sollen noch folgen.

III. *Torsion.* Ein weiterer Fall *gleichförmiger* Temperaturänderung bietet sich schließlich dar in der Torsion eines Stabes, wobei alle Konstanten in 6 bis auf c verschwinden. Es wird:

$$X_4 = +\frac{c}{2}x, \quad X_5 = -\frac{c}{2}y, \quad X_3 = 0,$$

$$\frac{\gamma_z}{T}\tau = -\frac{s'_2}{2}(X_4^2 + X_5^2) = -\frac{c^2 s'_2}{8}(x^2 + y^2) = -\frac{c^2 s'_2}{8}\varrho^2.$$

Durch Multiplizieren mit $2\pi\varrho\, d\varrho$, integrieren und dividieren durch $R^2\pi$ findet man hieraus:

$$\frac{\gamma_z}{T}\tau = -\frac{c^2}{16}s'_2 R^2.$$

1) R. Clebsch, Elastizität p. 103.

2) A. Wassmuth, Wiener Ber. 112 (IIa), Mai 1903; Ann. d. Phys. 13. p. 182. 1904.

Nun ist das am freien Ende wirkende Drehungsmoment N

$$N = \int (x X_4 - y X_5)\, d q = c \frac{\pi}{4} R^4,$$

so daß sich schließlich wegen $s_2 = 1/c_2$ ergibt:

$$\frac{\gamma_x}{T} \bar{\tau} = + \frac{1}{c_2} \left(\frac{1}{c_2} \frac{d c_2}{d T} \right) \frac{N^2}{\pi^2 R^6}. \tag{11}$$

Dieser Ausdruck fällt vollständig zusammen mit jenem, den ich 1889 [1]) für die Abkühlung von tordierten Metalldrähten aufstellte und durch Versuche [2]) bestätigt fand. Nennt man nämlich ω den der Länge l entsprechenden Torsionswinkel, m das ganze Gewicht des tordierten Zylinders, C die spezifische Wärme der Gewichtseinheit, so ist:

$$N = c_2 . \pi \frac{R^4}{2} \frac{\omega}{l}, \quad \gamma_x = C . \frac{m}{l R^2 \pi}$$

und es wird:

$$\frac{C . m}{T} \bar{\tau} = \frac{\pi}{4} . c_2 . \left(\frac{1}{c_2} \frac{d c_2}{d T} \right) . R^4 \frac{\omega^2}{l} \tag{12}$$

die von mir veröffentlichte Form.

Für andere, jedoch symmetrische Querschnittsformen treten auf den rechten Seiten von X_4 und X_5 noch gewisse Funktionen von x und y hinzu; der Ausdruck für $\bar{\tau}$ wird verwickelter, doch bleibt $\bar{\tau}$ in der ganzen Länge des Stabes konstant.

Die Gleichung (11) oder (12), die in anderer Art auch von W. Voigt abgeleitet wurde, gestattet ebenfalls aus dem beobachteten $\bar{\tau}$ die Änderung des Torsionsmoduls

$$c_2 = \frac{E}{2(1 + \mu)}$$

mit der Temperatur, d. i.

$$\frac{1}{c_2} \frac{d c_2}{d T} = \eta$$

zu ermitteln. Meine Versuche mit tordierten Stahlstäben ergaben gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, falls für η die von Katzenelsohn gefundene Zahl 3,10, die der neuestens von Cl. Schaefer gegebenen 3,035 nahe kommt, genommen wurde.

---

1) A. Wassmuth, Wiener Ber. 98 (IIa). p. 1397. 1889.

2) A. Wassmuth, ibid. und Wiener Ber. 111. Juli 1902.

Aus dem in II und III Dargelegten folgt:

Beobachtungen der Temperaturänderungen bei der gleichförmigen Biegung und der Torsion von Stäben geben somit die Mittel an die Hand, die thermischen Änderungen des Elastizitätsmoduls und die des Torsionsmoduls, d. i. ε und η und somit auch $d\mu/dT$ — ohne Strukturänderung — zu bestimmen.

Als eine nicht uninteressante Anwendung der dargelegten Methode möge eine Anzahl von Versuchen dienen, die ich mit einem zylindrischen Stabe aus Hartgummi vom spezifischen Gewichte 1,325 und der Dicke von 5,1 mm zur Ermittelung der Änderung seines Elastizitätsmoduls E mit der Temperatur ausführte. Der Stab lag auf zwei festen Schneiden, deren Distanz $2u = 14{,}2$ cm betrug, auf und wurde durch gleiche, an seinen Enden nach abwärts wirkende Zugkräfte p, von denen jede am Arme von 5,2 cm mit einem Momente M drehte, *gleichförmig* nach oben gebogen. Mit Hilfe einer Marke am Stabe und einer spiegelnden Skala ließ sich die Pfeilhöhe h bestimmen. Die Biegung wurde in der Art bewirkt, daß die Enden des Stabes durch Darmsaiten mit einem Winkelhebel, dessen Drehung an einem Kreisbogen $G\,G$ markiert wurde, verbunden waren (vgl. die Figur in der zitierten Arbeit). Die Zugkräfte p wurden dann nachträglich durch direktes Anhängen von Gewichten bestimmt.

Den Sinn und die Größe der bei dieser Biegung auftretenden Temperaturänderung wies ein feines, in der Mitte des Stabes angebrachtes Thermoelement aus Konstantan und Eisen, das mit einem sehr empfindlichen Galvanometer von Keiser & Schmidt durch dünngewalzte Kupferstreifen (zur Verhütung der Deformationsströme) in Verbindung stand, auf; es wurde das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, den Gesamtwiderstand r (Thermoelement + Galvanometer) recht klein zu machen; in der Tat war $r = 0{,}4315$ Ohm. Die Befestigung des Thermoelements geschah in der Art, daß der Hartgummistab zuerst in ein mit einer seitlichen Öffnung versehenes Glasrohr gebracht und hierauf in einem Thermostaten durch mehrere Stunden so lange erwärmt wurde, bis sich das Thermoelement, dessen beide Drähte durch Ätzen verdünnt und etwas umeinander verdreht waren, leicht durch die Öffnung des Glasrohres in den Stab einfügen ließ. Auf diese Art blieb

beim Abkühlen der Hartgummistab *gerade* und das Thermoelement steckte *ungemein fest* in der Mitte. — Mehrere Pappdeckeln und Watte schützten den Apparat vor Luftströmungen.

Es ließ sich nun *zweifellos* nachweisen, daß bei *diesem* Hartgummistab eine *Verstärkung* der Biegung mit einer *Erwärmung* und umgekehrt eine *Verminderung* derselben mit einer *Abkühlung* verbunden war.

Wurde z. B. die Mitte des Stabes resp. das Thermoelement mit einem heißen Eisenstück berührt, so ging die Nadel des Galvanometers auf *dieselbe* Seite, wie bei der Belastung der Stabenden; eine Abkühlung der Stabmitte brachte einen entgegengesetzten Nadelausschlag in der Richtung, wie ihn die Entlastung lieferte. Solcher Proben wurden mehrere durchgeführt; ein zweites, frei eingeschaltetes Thermoelement bestätigte das Gewonnene.

Bei diesem Hartgummistabe mußte demnach der Elastizitätsmodul mit der Temperatur *zunehmen* oder es mußte

$$\varepsilon = \frac{1}{E}\frac{dE}{dT}$$

positiv sein. Nun wurde versucht, auch den Betrag dieser Größe ε festzutellen.

Aus den in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Versuchen vom 23. Juli 1903 ließen sich zuerst die Temperaturänderungen ϑ berechnen nach den Formeln:

$$X_0 = 0{,}56\,(x_1 - x_2),\quad X = A - X_0 \quad \text{und} \quad \vartheta = X\,\frac{0{,}4315}{1931}\,.$$

Zeiger am Gradbogen	Nr. des Versuchs	Erster Ausschlag A	Erste Distanz der Umkehrpunkte $x - x_0$	X_0	X	ϑ
16°—14°	I	15,8	14,7	8,23	7,57	0,00169°
14°—15,8°	II	12,8	12,5	6,98	5,82	0,00130°
16°—13°	III	24,5	23,6	13,22	11,28	0,00252°
13°—15,8°	IV	21,8	19,4	10,86	10,94	0,00245°
16°—12°	V	32,8	32,1	17,98	14,82	0,00324°
12°—15,7°	VI	26,4	24,0	13,44	12,96	0,00290°
16°—11°	VII	40,8	39,1	21,90	18,90	0,00422°
11°—15,7°	VIII	36,8	31,4	17,58	19,22	0,00430°
16°—10°	IX	51,5	50,3	28,17	23,33	0,00521°
10°—15,5°	X	40,8	35,8	20,05	20,75	0,00464°
16°— 9°	XI	60,3	58,0	32,48	27,82	0,00622°
9°—15,7°	XII	50,3	48,5	27,16	23,14	0,00517°

Es ließ sich ferner aus dem rechts wie links wirkenden Drehungsmomente $M = p \times 981 \times 5{,}2$ und der Pfeilhöhe h, da

$$M = 2 E \pi a^4 \frac{h}{(2u)^2}$$

ist, der Elastizitätsmodul E bestimmen. Mit $2R = 5{,}1$ mm $= 0{,}51$ cm, $2u = 14{,}2$ cm wird

$$\log E = \log \frac{M}{h} + 4 - 0{,}1196$$

und es ergab sich:

Zeiger am Gradbog. GG	Pfeilhöhe h in cm über der Horizontalen durch die fixen Punkte	Die rechts wie links ziehenden Gewichte p in gr	$\log M$	$\log \frac{M}{h}$	$\log E$	$E . 10^{-10}$
16°	0,154	133,4	5,8329	6,6454	10,5258	3,356
14°	0,240	260	6,1227	6,7425	10,6229	4,197
12°	0,330	309	6,1977	6,6792	10,5596	3,627
10°	0,415	365	6,2700	6,6519	10,5323	3,407
9°	0,450	405	6,3152	6,6620	10,5424	3,487
					Mittel	3,615

Es fand sich demnach für den Elastizitätsmodul E der Mittelwert:

$$E = 3{,}615 . 10^{10} \text{ C.G.S.} = 368{,}5 \text{ kg/mm}^2.$$

Zur Kontrolle dienten Beobachtungen über die *Pfeiltiefen* h, welche zwei weitere, mit ihren Enden frei aufliegende Hartgummistäbe derselben Fabrik bei einer Belastung P in der Mitte aufwiesen. Der Elastizitätsmodul E bestimmte sich dann nach der bekannten Gleichung:

$$E = \frac{l^3}{12 \pi r^4} \frac{P}{h}.$$

Für den ersten Stab war die Länge $l = 240$ mm und die Dicke $2r = 7{,}44$ mm und gehörten zu den Gewichten P 0,5, 1,0, 2,0 kg die Pfeiltiefen h 2,9, 6,0, 13,1 mm, woraus sich für E die Werte 330, 319, 292 kg/mm² ergaben.

Der zweite Stab hatte die gleiche Länge von 240 mm, eine Dicke $2r = 6{,}22$ mm und entsprachen den Zugkräften P von 0,5, 1,0 kg die Pfeiltiefen h: 5,9 und 13,1 mm, woraus für E die Werte 332 und 299 kg/mm² folgern.

Nun konnte mit Hilfe der Voigtschen Gleichung, da die spezifische Wärme der Volumseinheit $\gamma = 0{,}365 \times 1{,}325 \times 419 \times 10^{5}$ ist, ε bestimmt werden aus der Gleichung:

$$\log \varepsilon = \log\left(\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \log \vartheta + 12{,}5290 - \log (M_b^2 - M_a^2),$$

wobei sich das Drehungsmoment M_a auf die Stellung des Winkelhebels bei 16° bezog.

Die Resultate sind:

Zeiger am Gradbogen	Pfeilhöhe h	p in Gramm	$\log M$	M^2	$M_b^2 - M_a^2$	$\log (M_b^2 - M_a^2)$	$\log \vartheta$	$\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}$
16°	0,154	133,4	5,8829	$0{,}468 \times 10^{12}$				
14°	0,240	260	6,1227	$1{,}760 \times 10^{12}$	$1{,}297 \times 10^{12}$	12,1129	0,2283 − 3	$44{,}1 \times 10^{-4}$
12°	0,330	309	6,1977	$2{,}485 \times 10^{12}$	$2{,}022 \times 10^{12}$	12,3058	0,5101 − 3	$54{,}1 \times 10^{-4}$
10°	0,415	365	6,2700	$3{,}468 \times 10^{12}$	$3{,}005 \times 10^{12}$	12,4778	0,7171 − 3	$58{,}7 \times 10^{-4}$
9°	0,450	405	6,3152	$4{,}270 \times 10^{12}$	$3{,}807 \times 10^{12}$	12,5806	0,7936 − 3	$55{,}2 \times 10^{-4}$
							Mittel	$53{,}0 \times 10^{-4}$

Wir schließen, daß für diesen Hartgummistab — sogenannten Sattlerschen Stab —

$$\varepsilon = \frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T} = +\,53{,}10^{-4}$$

zu nehmen ist; dieser Stab zeigte also das *entgegengesetzte* Verhalten wie die Metalle, für die ε negativ und kleiner ausfällt.

Um zu sehen, wie sich andere Hartgummistäbe in dieser Hinsicht verhielten, untersuchte ich auf gleiche Art noch einige Stäbe, die ich der Gefälligkeit der „Ungarischen Gummiwarenfabriks-Aktiengesellschaft in Budapest" verdankte.

Ein Stab (Qualität HVII) von der Dicke $2a = 4{,}89$ mm, dem spezifischen Gewichte $\sigma = 1{,}27$, dem Elastizitätmodul 312 kg/mm² wies ebenfalls einen positiven Wert der Größe

$$\varepsilon = \frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}$$

auf. Die Temperaturänderungen ϑ bestimmten sich hier aus:

$$X_0 = 0{,}56\,(x_1 - x_2); \quad X = A - X_0; \quad \vartheta = X\frac{1{,}315}{2210}$$

und ergab sich:

Zeiger am Gradbogen	Nr. des Versuches	Erster Ausschlag A	Erste Distanz d. Umkehrpunkte $x_1 - x_2$	X_0	X	ϑ	Mittel
16,0—14,5°	1	2,1	2,4	1,34	0,76	0,00045°	0,00081°
14,5—16,0°	2	2,9	1,7	0,95	1,95	0,00116°	
15,3—11,8°	3	6,1	6,0	3,36	2,74	0,00163°	0,00173°
11,8—15,3°	4	5,8	5,4	3,02	2,78	0,00165°	
15,3—11,8°	5	5,2	3,0	1,68	3,52	0,00209°	
11,8—15,3°	6	5,3	4,8	2,69	2,61	0,00155°	
15,0—11,0°	7	8,8	8,7	4,87	3,93	0,00234°	0,00262°
11,0—15,0°	8	9,8	8,8	4,93	4,87	0,00290°	
15,0—10,0°	9	10,8	9,4	5,26	5,54	0,00330°	0,00301°
10,0—15,0°	10	9,4	8,8	4,93	4,47	0,00266°	
15,0—10,0°	11	12,3	11,7	6,55	5,75	0,00342°	
10,0—15,0°	12	9,1	8,3	4,65	4,45	0,00265°	

Aus dem bekannten Werte des Elastizitätsmoduls E und den beobachteten Pfeilhöhen h ließen sich ferner die angewandten Drehungsmomente M berechnen und hiermit aus der Voigtschen Formel ε bestimmen. Es wurde erhalten für die Biegung entsprechend der

Drehung von 16° auf 11,8° $\varepsilon = +\,36{,}4 \times 10^{-4}$
„ „ 16° „ 11,0° $\varepsilon = +\,36{,}6 \times 10^{-4}$
„ „ 16° „ 10,0° $\varepsilon = +\,33{,}5 \times 10^{-4}$

somit fand sich im Mittel für diesen Stab: $s = +35{,}5 \times 10^{-4}$ (die den Biegungen 16°, 11,8°, 11,0°, 10,0° zugehörigen Werte der Pfeilhöhen h waren: $h = 0{,}14$, $0{,}33$, $0{,}38$, $0{,}42$ cm).

Diese zwei Hartgummistäbe verhielten sich demnach zweifellos auch bei *wiederholten* Versuchen *entgegengesetzt* wie die Metalle, indem für beide s positiv ausfiel. Bei einigen anderen Stäben ergaben sich indes auch negative Werte für s und bei einem Stabe war die Änderung des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur fast Null zu setzen. Worin diese Verschiedenheit begründet ist, läßt sich heute noch nicht ererkennen.

(Eingegangen 26. September 1903.)

72. The Propagation of Waves through dispersive Media.

By **Arthur Schuster** in **Manchester**.

---

1. When a group of waves passes over a sheet of water, the group as a whole is propagated with a velocity different from that of the waves. The subject has been investigated mathematically, by Osborne Reynolds, Stokes, and Lord Rayleigh. The latter drew attention to an important optical application, and showed that if the velocity of light is determined experimentally in a medium in which different wavelengths are not all propagated with the same velocity, it is the "group velocity" that is really measured.

Some misunderstanding seems however to exist as to the real nature of the phenomenon, which is sometimes spoken of as if the group moved forward as a whole without change of shape. It may be of interest therefore to follow out in detail a particular case in which the whole process of the wave propagation may be calculated.

2. I imagine a medium in which the wave velocity v, and the wavelength $\lambda = 2\pi / \varkappa$ are connected by the relation

$$v = u + \beta / \varkappa \tag{1}$$

where u and β are constants.

A displacement $y = \varphi(x)$ may by Fourier's Theorem be put into the form

$$\varphi(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\varkappa \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, \varphi(\alpha) \cos \varkappa (x - \alpha),$$

where the right hand side may be considered to be the limit of a sum of sinusoidal displacements. If these are propagated with a velocity v, the displacement at time t is

$$\varphi(x, t) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\varkappa \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, \varphi(\alpha) \cos \varkappa (x - \alpha - v t).$$

If we substitute $\xi = x - v\,t$, v being a constant, the result of the integration is seen to be simply $\varphi(x - v\,t)$, which represents the well known law of propagation of a disturbance in a medium shewing no dispersion. In the case we are considering now, in which $v = u + \beta / \varkappa$ the substitution $\xi = x - u\,t$ gives

$$\varphi(x, t) = \frac{1}{\pi} \int\limits_0^\infty d\varkappa \int\limits_{+\infty}^{+\infty} d\alpha\, \varphi(\alpha) \cos\left[\varkappa(\xi - \alpha) - \beta\, t\right].$$

Let

$$\psi(\xi) = \frac{1}{\pi} \int\limits_0^\infty d\varkappa \int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, \varphi(\alpha) \sin \varkappa(\xi - \alpha) \tag{2}$$

the right hand side being Fourier's integral, with the difference that the cosine function is replaced by the sine function.

The above equation then becomes

$$\varphi(x, t) = \varphi(x - u\,t) \cos \beta\,t + \psi(x - u\,t) \sin \beta\,t.$$

This equation gives the law of propagation of any disturbance, travelling through a medium, in which the law (1) holds.

After successive intervals of time equal to $2\pi/\beta$, beginning with $t = 0$, the displacement takes periodically the form

$$\varphi(x - u\,t)$$

which gives the original shape shifted through a distance $2\pi u / \beta$.

At these instants of time, the group of waves has the position it would occupy if it had moved with a velocity u without change of shape. But at intermediate times, there is no such simple displacement of the group. At a time π / β, the displacement takes the form

$$-\varphi(x - u\,t)$$

which represents a complete reversal. At the time $\pi / 2\beta$, the displacement is

$$\psi(x - u\,t)$$

and in general, cannot be calculated more definitely unless the function φ' can be evaluated.

I had obtained the above results a good many years ago, but did not publish them, as I hoped to be able to find some examples which could illustrate the mathematical equations.

In this I was unsuccessful, until recently my colleague, Professor H. Lamb, supplied me with two cases in which the integrals could be found, and which furnish interesting examples of wave propagation.

Ex. 1.

If

$$\varphi(x) = \frac{\tau^2}{x^2 + \tau^2}$$

the integration indicated in equation (2) may be performed, and it is found that

$$\varphi'(x) = \frac{\tau x}{x^2 + \tau^2}.$$

Ex. 2.

If

$$\varphi(x) = 1 \text{ for } x^2 < \tau^2$$
$$= 0 \quad ,, \quad x^2 > \tau^2$$

it may be shewn that

$$\varphi'(x) = \frac{1}{2\pi} \log\left(\frac{x+\tau}{x-\tau}\right)^2.$$

3. To apply the first example, we consider a displacement

$$y = \frac{\tau^2}{x^2 + \tau^2}$$

or, writing $\gamma = x / \tau$

$$y = \frac{1}{\gamma^2 + 1}.$$

The curve of the displacement is represented in Fig. 1, while the function

$$\varphi'(x) = \frac{\tau x^2}{x^2 + \tau^2} = \frac{\gamma}{\gamma^2 + 1}$$

is shewn in Fig. 3.

The propagation of the wave shewn in Fig. 1 may now be followed in detail. The displacement is determined by the equation

$$\frac{\tau^2 \cos \beta t}{(x - u t)^2 + \tau^2} + \frac{\tau (x - u t) \sin \beta t}{(x - u t)^2 + \tau^2}$$

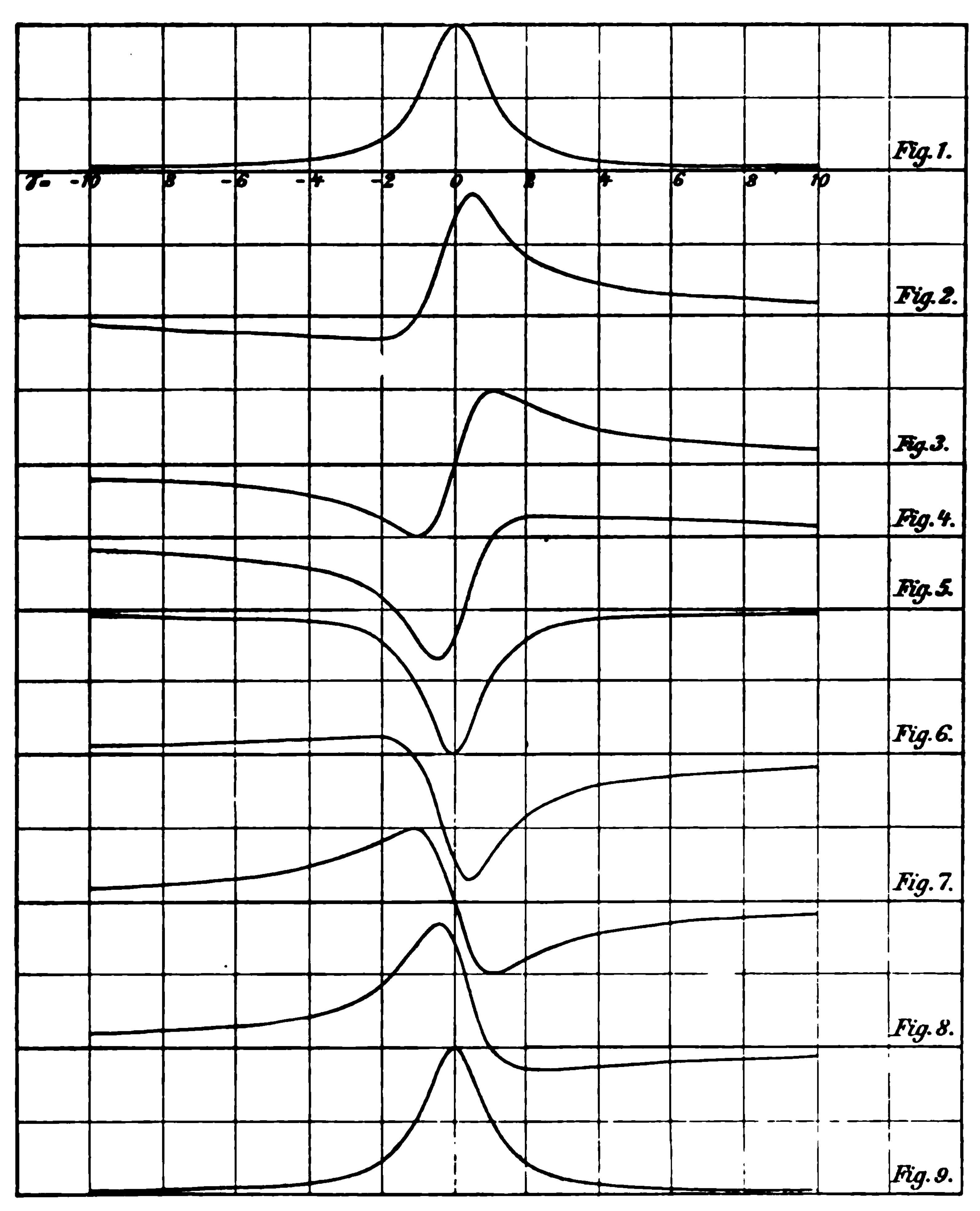
or, if

$$\xi = x - u t \qquad \gamma = \xi / \tau$$

by

$$\frac{\cos \beta t + \gamma \sin \beta t}{1 + \gamma^2}. \tag{3}$$

Fig. 1 to 9 represent a complete cycle illustrating the change of shape of the wave. To follow its propagation, it



must be imagined that successive figures are shifted through distances corresponding to the group velocity u.

It will be noticed that in Fig. 2 the maximum of the wave is shifted to the right, and has moved forward therefore

with a velocity greater than that of the group velocity, at the same time a minimum has appeared at $\gamma = -2{,}4$. This minimum moves forward until, when $\cos \beta t = -1$ (Fig. 5), it occupies the central position. In the mean time, the maximum has moved away towards the right, with increasing velocity to infinity.

Figs. 6 to 9 shew the gradual re-establishment of the original shape.

4. The condition for the maximum or minimum of the displacement

$$y = \frac{\cos \beta t + \gamma \sin \beta t}{1 + \gamma^2}$$

reduces to

$$(1 - \gamma^2) \sin \beta t = 2\gamma \cos \beta t$$

or to

(4) $$\gamma = \tan \tfrac{1}{2} \beta t \text{ for the maximum,}$$

and

$$= - \cot \tfrac{1}{2} \beta t \text{ for the minimum.}$$

The abscissa of the maximum is

$$\begin{aligned} x &= \xi + u t \\ &= u t + r \tan \tfrac{1}{2} \beta t \end{aligned}$$

and the velocity of propagation of the maximum is therefore

$$u + \tfrac{1}{2} \beta \sec^2 \beta t$$

which is always greater than the group velocity.

The ordinate of the maximum is obtained by putting the value of γ from (4) into (3) which yields

$$\frac{1}{1+\gamma^2} = \cos^2 \tfrac{1}{2} \beta t.$$

Similarly the minimum is

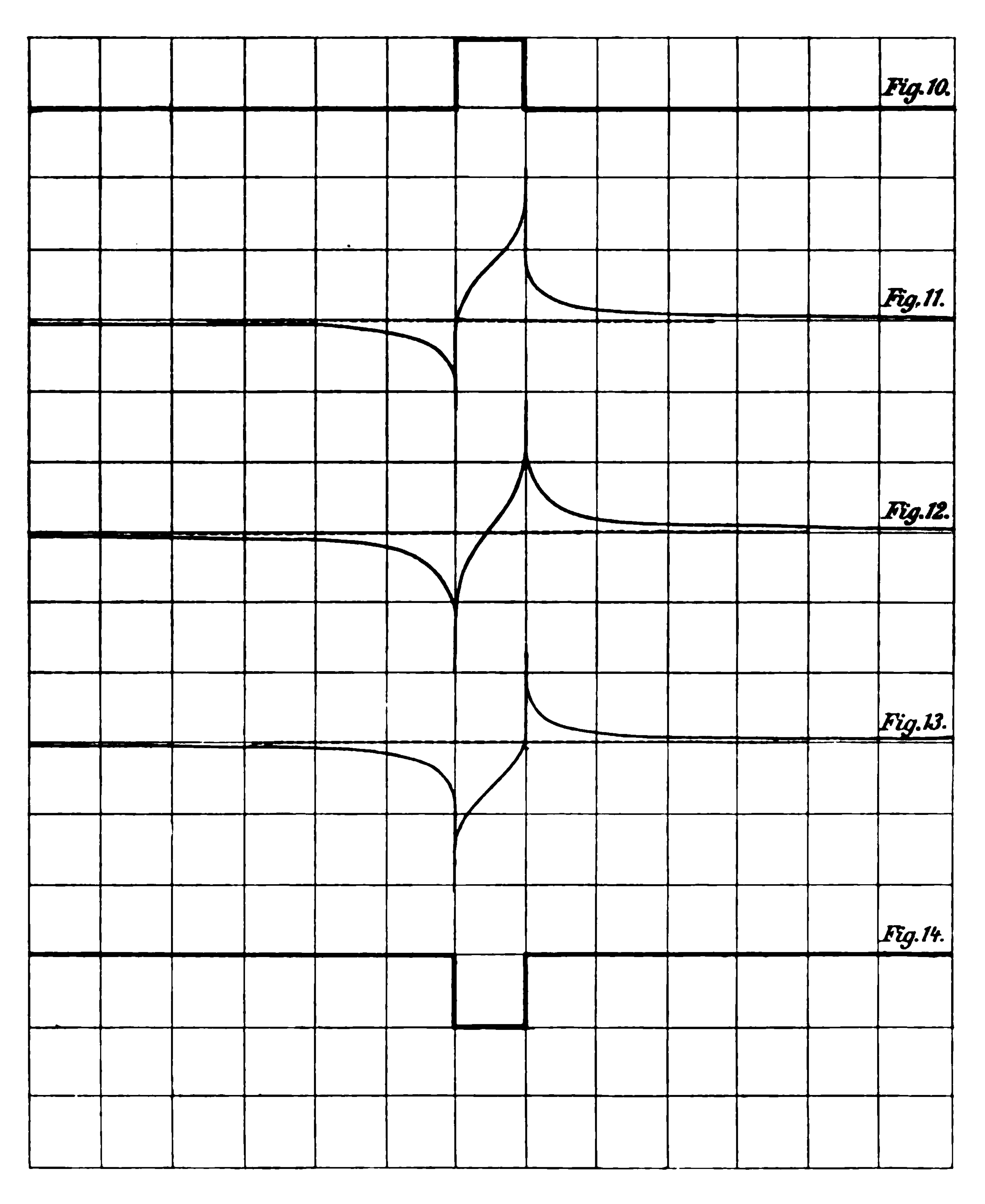
$$- \frac{1}{1 + \gamma^2} = - \sin^2 \tfrac{1}{2} \beta t.$$

The sum of the height of the maximum and the depth of the minimum is therefore constant.

5. Figs. 10 to 14 illustrate the second example. This case possesses only mathematical interest. Owing to discontinuity of displacement, the wave rises to infinity at two points, and these points move forward with the group velocity.

The figures only shew the first half of the cycle through which the disturbance passes, the manner in which the original

shape re-establishes itself in the second portion of the cycle may be seen if the figures are looked at in the inverted position.



6. It has been assumed in the above that the law of dispersion is that represented by equation (1), but in the general case, we may still apply the same method, when the group of waves is made up of elementary waves which are all of nearly equal length. A new proof of the mathematical

expression for the group velocity, which is more general than the one usually given, may thus be obtained.

Let all waves differ infinitely little from $\lambda = \lambda_0$. Then the velocity for the range of wavelengths concerned, may be expressed by

$$v = v_{\lambda_0} + (\lambda - \lambda_0)\left(\frac{dv}{d\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_0}$$

$$= \left(v - \lambda\frac{dv}{d\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_0} + \lambda\left(\frac{dv}{d\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_0}$$

$$= \left(v - \lambda\frac{dv}{d\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_0} - \frac{1}{\varkappa}\left(\varkappa^2\frac{dv}{d\varkappa}\right)_{\varkappa=\varkappa_0}.$$

This agrees with (1) provided that

$$u = v - \lambda\frac{dv}{d\lambda}$$

$$\beta = -\varkappa^2\frac{dv}{d\varkappa},$$

where on the right hand side those values of

$$\lambda,\ \varkappa,\ \frac{dv}{d\lambda} \text{ and } \frac{dv}{d\varkappa},$$

must be introduced which belong to the wavelengths of which the group is made up.

It follows that u is determined by

$$u = v - \lambda\frac{dv}{d\lambda} = v + \varkappa\frac{dv}{d\varkappa}$$

$$= \frac{d\varkappa v}{d\varkappa}$$

which gives the well known expression for the group velocity.

(Eingegangen 26. September 1903.)

73. On Double Refraction in Matter moving through the Ether.

By **D. B. Brace** in Nebraska.

The Fitzgerald-Lorentz[1]) "Contraction" Hypothesis to explain the negative results of the Michelson-Morley[2]) experiment of interference between two rays at right angles and parallel to the earth's motion seems to have been made improbable by the negative results of Rayleigh[3]) on the double refraction of a medium at right angles to the earth's motion. As his observations give a margin of 50 times for a liquid and 1,5 times for a solid[4]), no extension seems desirable from this standpoint.

The suggestion of the "contraction hypothesis" by considerations in regard to intermolecular forces analogous to the interaction, through the mediation of the ether, of electric and magnetic forces, is certainly plausible enough to warrant further examination aside from the insufficient explanation of the anomaly for which it was first put forward. That the intermolecular forces are not altered by a factor many times less than that determined by Rayleigh is found to be the case in the medium used.

Two arrangements suggest themselves, the one, a system rotating about a vertical axis, the other a similar system rotating about a horizontal axis so as to shift the plane of polarization from a position at 45° to the earth's orbital motion through an angle of 90°. In the matter of simplicity, sensibility and stability the latter method would be preferable.

However, the first arrangement was selected for the pur-

---

1) Fitzgerald-Lorentz, Versuch einer Theorie. Leiden. 1895.

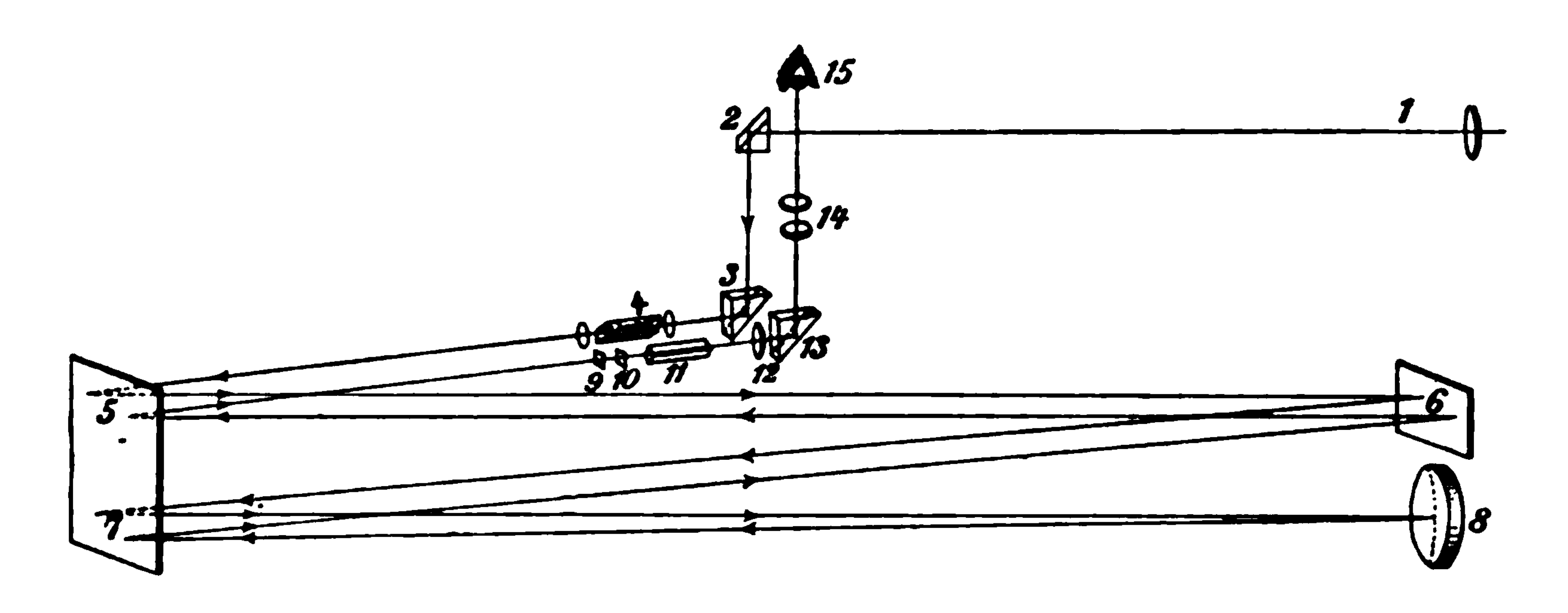
2) Michelson-Morley, Amer. Jour. of Sci. (3) 34. p. 333. 1887.

3) Rayleigh, Phil. Mag. Dec. 1902.

4) The margin as given by Rayleigh is really twice too great, since he has taken $(10^{-4})^2$ instead of $(10^{-4})^2/2$.

pose of utilizing the same mounting for other experiments. A heavy beam was pivoted between the floor and ceiling so as to carry a trough with its horizontal axis intersecting the pivotal axis. This system could be rotated continously so as to bring it into any desired position. This trough was 413 cm long, 15 cm wide and 27 cm deep on the inside and built up of 5 cm planking in order to give sufficient stability to the polarizing and mirror systems which it carried.

In order to obtain sufficient intensity through the total column, 2856 cm of water used, sunlight was so thrown into the trough as to keep its path the same whatever its position. The lens 1 (Fig. 1) of about 2 M focus converged the sun's



rays, from a carefully adjusted heliostat, within the nicol 4, after reflection from 2 and 3. The diverging beam was then successively reflected from mirrors 5, 6, and 7 upon the concave mirror 8. The radius of curvature of this latter was about 15 M and was mounted, as were the other mirrors, upon brass plates containing adjusting screws fastened to the ends of the trough. The axis of the reflected cone was displaced in a horizontal plane so that the return ray passed through the analyzing system 9—11 placed to one side of the polarizer.

The lens 12 converged the light, which would otherwise have come to a focus at a distance of about 2 M beyond, to the eye 15 at a distance of 25 cm from 9. Thus the eye could observe 9 directly or by means of the telescope 14. Both the heliostat mirror and the lens 1 were diaphragmed down so that the aperture of the cone of rays was slightly less

than that of the mirror 8 whose aperture was about 15 cm. This prevented diffused light from the mirror and the water reaching the nicol 11 to any serious extent and also aided in the adjustments of the mirrors so as to keep the rays fixed when the trough was rotated. The total reflecting prism 2 was carried by an universal mounting passing through a rod forming the prolongation of the axis about which the system rotated. By properly shifting 1 and 2 the ray 2—3 could be brought exactly in the axis of rotation so that when the trough was rotated the return ray at 9 remained at a definite point in the field of view. 3 and 4 were then shifted until the ray passed through them symmetrically. Any change in the direction of the incident ray at 1 would of course cause a shift but by properly regulating the heliostat this could be avoided. However, with such a long optical lever slight irregularities might occur after a rotation, but these were always compensated for before observing the field of view by adjusting 2 until the beam of light occupied the exact position it did previous to rotation.

The polarizing nicol was either one with ends normal to the ray or, if of the ordinary type, mounted in a cell with thin cover glass ends so as not to affect the ray when the system was under water. The analyzing nicol was a Glan-Thompson of 15 mm aperture. The analyzing and polarizing systems together with the prisms and lens were mounted within tubes to prevent access of the water and upon a common cross-piece fastened to the trough. By adjusting 8 the cone of rays could be sent into the analyzer symmetrically so as to fill completely the field of view. The principal planes of the nicols were crossed and at 45^0 to the vertical plane. A metal diaphragm was placed lengthwise between the entering and the emerging rays and between the mirror 5 and the polarizing system so as to prevent scattered light reaching the analyzer.

A delicate method, a detailed description of which I give elsewhere, was used for observing the slightest trace of double refraction. 9 was a thin strip of mica which I will designate as the sensitive strip of order $\lambda / 100 = 0{,}0012$ mm thick cemented with Canada Balsam between two thin cover glasses

without double refraction, the latter being cemented to a brass ring carried by an arm extending from a collar slipping over the brass containing tube of the nicol. This collar carried an arm with the scale divided into some 60 divisions representing half degrees. 10 was a similar thin section of mica of order $\lambda/20$ approx., or 0,006 mm thick, cemented similarly and covering nearly the entire aperture of the nicol 11. This system which I will designate as the "compensator" was mounted on a collar slipping over the nicol between the collar and strip of the first system. This had an arm for rotating and also a pointer passing over the scale referred to.

In the adjustments 2 was moved until, when the trough was rotated completely around, the ray as seen on a white mark did not shift. Water which had been heated to drive out air and prevent minute bubbles forming in it and upon the mirrors and thus causing diffused light was then flowed into the trough until it covered the analyzing and polarizing systems. This usually caused a shift of the rays and 2 was again adjusted until the spot of light remained fixed when the trough was rotated. 8 was then adjusted until the return rays passed through the analyzer so as to give a uniform field of view when examined directly with the eye through a small circular aperture or by means of the telescope 14. The light after its passage through this 30 meters of water appeared a beautiful light green tint. With the mica sections removed the nicols were adjusted for extinction which was fairly complete. The sensitive strip 9 was then thrown in and rotated to extinction and then turned through 45^0 so as to bring its principal axis at 45^0 to the principal plane of the analyzer. 10 was then placed in position and turned until the field on each side was of the same intensity as that of the sensitive strip. The eye thus saw the field of view illuminated uniformly with green light in the neighborhood of this strip. The slightest trace of double refraction in the direction desired would at once make itself evident in the relative increase or diminution of the light from the strip.

The conditions of maximum sensibility in photometric comparisons, namely a vanishing line and a uniform field, was thus attained. A small piece of glass compressed vertically

to the slightest degree with the fingers placed after the polarizer 4 showed a sharp change of intensity at this bounding line. A match could be immediately obtained by rotating the compensator 10. By noting the position of the pointer for a match and then shifting the same until such a change could just be detected, a measure of the sensibility of the system could be obtained. This angle was found to be 0,2° under favorable conditions. At each observation the sensibility was determined. A match was obtained with, say the trough in the meridian at noon, this was then turned through 90° into the direction of the earth's orbital motion. The position of the return image at the polarizer was noted and if it had shifted in any way it was brought back by the adjustment of 2 into its initial position and then the field of view examined. In no case could a change be observed, i. e. there was still a match indicating no double refraction. Various positions are taken in and at right angles to the meridian with the same result. Hence, we may conclude that to this order of sensibility there is no double refraction in the water due to its motion through the ether. It is evident that a rotation of the plane of polarization due to the earth's field of force would not affect this match, as both portions of the field would vary in intensity by the same amount. To make sure of this the trough was rotated through 180° into the meridian so as to reverse the direction; but no effect could be observed. It is evident that since the rotation due to a magnetic field is always in a definite direction and independent of the direction of the ray, that such a rotation of the plane of polarization would be reversed with respect to an observer moving with the trough. Hence, this could not mask any effect due to double refraction.

A second check was made with a cell of turpentine 1,6 mm thick whose ends were made with thin cover glasses without double refraction which would give a rotation of about 0,5°, while if we take 0,015° as Verdet's constant for water and 0,2 as the earth's field and a length of 30 M we find about 0,15° for the rotation. On inserting this cell after the polarizer, no effect could be detected.

In order to determine the relative retardation which

corresponds with a given rotation of the compensator, the polarizing and analyzing systems were dismounted and placed on a support with their optic axis in line. The system was illuminated by an acetylene flame the light from which passed through green glass or celluloid of about the same tint as that obtained after passage through the water. The sensitive strip, compensator, a quarter wave plate mounted on a vertical circle and a vertical strip of glass capable of carrying a weight, and, in addition, a micrometer screw carrying two horizontal cross wires in front of a horizontal strip of glass held within a clamp so as to produce a flexure, were arranged to be placed in the path of the light. The order of the mica quarter wave plate was found to be approximately $\lambda/4$ for green light $\lambda = 0{,}0005$ mm by comparison in the usual way with a quartz or selenite wedge.

With the nicols crossed and the plane of polarization at 45^0 to the vertical, the circle carrying the quarter wave plate was adjusted until the light was extinguished and the mean of its positions for a number of settings noted. The sensitive strip was then thrown in with its axis at 45^0 to the plane of polarization and after that the compensator which was set for a match. By rotating the quarter wave plate this match was destroyed, but by rotating the compensator this could again be obtained. In this way the retardation of the compensator could be at once determined in terms of that of the quarter wave plate. Thus, a rotation of 5^0 of the compensator corresponds to 16′ of that of the quarter wave plate. It was found that the rotation of the compensator was proportional to that of the quarter wave plate approximately for these small angles.

A further comparison was made with the vertical crown glass strip. This was 13 mm wide and 2 mm thick. The quarter wave plate was removed and this strip inserted instead and a setting made with the compensator. On adding 200 gms. a match was obtained on rotating the compensator through 2,5^0. From this can be calculated the relative retardation produced in glass per unit weight and unit width. Another comparison was made with white light from the acetylene flame direct by removing both strip and compensator and inserting

the micrometer and horizontal glass strip in addition to the vertical glass strip. When the clamp for producing flexure was screwed up a horizontal black band appeared between the two cross wires. For one flexure, where the band was quite distinct, 500 gms. on the vertical glass strip gave a reading of 36 on the micrometer screw and 200 gms. gave 14 thus showing the proportionality. A moment of the cross wires, just sufficient to observe a shift, gave a reading of 12, which was the sensibility of the system for that flexure. On releasing the screw until the flexure was so far reduced that the band was barely visible 200 gms. gave a shift of 23 divisions and 100 gms. gave 11 divisions as near as could be observed, and this was the smallest weight which could be observed to produce any double refraction. A direct shift of the cross wires gave 13 divisions as the sensibility. Using direct white light and the sensitive strip and compensator $0{,}1^0$ rotation of the latter could be detected, thus giving it a sensibility of

$$\frac{200}{2{,}5} \times 0{,}1 = 8 \text{ gms.}$$

or 12,5 times that of the band under similar conditions of light intensity and adjustment.[1]) With greater intensity and more careful adjustment higher sensibility could be obtained by both methods. In fact Rayleigh using lime light and a black band has been able to detect a weight of 25 gms. on a vertical glass strip 15 mm wide or a sensibility over four times as great.

From the above data we may calculate the least change in the index which could be observed if the water had become doubly refracting. If θ is the angle which the plane of polarization makes with one of the principal axis of the mica then the component vibrations or the principal axis of the resultant ellipse in the quarter wave plate are in the ratio of $\tan\theta$ to 1. For small angles then the ratio of the change of phase to the total or $\lambda/4$ is proportional to the angle θ. Thus 1^0 rotation of the mica gives

$$\frac{1}{45} \times \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda}{180},$$

1) A comparison with a Bravais sensitive tint biplate gave 100 times the sensibility for the sensitivestrip.

but 16′ of the quarter wave plate was equivalent to 5° of the compensator, and as 0,2° rotation of the latter could be detected, this reduces to

$$\frac{16}{60} \div 5 \times 0{,}2 \times \frac{\lambda}{180} = \frac{\lambda}{17000} = 6 \times 10^{-5} \lambda$$

approx. for green. The total path of the light in the water was 2856 cm. Taking its index as 1,33, the number of waves is

$$\frac{2856 \times 1^1/_3}{0{,}00005} = 7{,}6 \times 10^7.$$

As 6×10^{-5} of a single wave could be detected the fraction of the total would be

$$6 \times 10^{-5} \times \frac{1}{7{,}6} \times 10^{-7} = 7{,}8 \times 10^{-13}.$$

This represents the greatest difference in velocity or in index between the two components which could exist referred to that of water[1]) for green light, $\lambda = 0{,}00005$ cm.

Mascart[2]) has shown that in the case of water under compression the increment in the excess of the index above unity is nearly proportional to the increment of its density. If in the movement of matter through ether an increase in density in its direction took place, producing a change in the natural frequency of the molecular systems similar to that which occurs in glass say, then to determine how great it might be from these results, it is necessary to measure the increment in phase which represents the sensibility of the experiment in terms of the excess of the index above unity. This excess of index is 1/3 while the index is 4/3, hence our limit should be four times larger or $3{,}1 \times 10^{-12}$. The greatest change which could be expected is the difference between unity and

$$\sqrt{1 - \frac{v^2}{V^2}}$$

where v is orbital velocity and V light velocity or

1) For carbon bisulphide Rayleigh obtained the corresponding limit of 4×10^{-11} for yellow light. His retardation was calculated from Wertheim's results. This checks with the data obtained above as 200 gms. gave 2,5°, hence 25 gms. would give 0,31° or $\lambda_D/13000$ instead of $\lambda_D/12000$ which he gives.

2) E. Mascart, Optique T. 3. p. 613.

$$\frac{1}{2}\frac{v^2}{V^2} = \frac{1}{2}(10^{-4})^2 = 5 \times 10^{-9}$$

or about 1600 times greater than the smallest effect which could be observed.[1])

The effect of the change of the order v^2/V^2 in the frequency, on the index of the moving molecular vibrations relatively to the ether impulses in the direction of motion, is far too small to be observed. Thus the index of water for frequency $5{,}1 \times 10^{14}$ is 1,334 and for $6{,}9 \times 10^{14}$ is 1,341. This gives for a fractional increase in frequency of 4/3 a fractional increase in index of $0{,}007 \times 4/3$. Hence, the fractional increase in index due to a change of frequency of order 10^{-8} is

$$\frac{10^{-8}}{4/3 \times 10^{14}} \times 9 \times 10^{-3} = 7 \times 10^{-25}$$

while the smallest observable change was $7{,}8 \times 10^{-18}$. The results of this experiment warrants the conclusion that either the ether moves with the imbedded matter or that the effect of the relative motion on the intermolecular forces and the possible consequent relative change in dimensions are exceedingly minute.

University of Nebraska Lincoln, Sept. 1903.

---

1) For carbon bisulphide Rayleigh carried his observations down to 10^{-10} or about fifty times and for crown glass $3{,}3 \times 10^{-9}$ or one and a half times smaller than the contraction necessary to account for the Michelson-Morley experiment.

(Eingegangen 26. September 1903.)

74. Über die Beziehung zwischen Barometerschwankungen und Kontinuitätsgleichung.

Von **Max Margules** in Wien.

Wir bezeichnen mit $p_0\, p_h$ den Luftdruck in zwei Punkten der Vertikalen am Boden und in der Höhe h, nehmen an, daß die Differenz in bewegter gleichwie in ruhender Luft gegeben ist durch

$$\text{(A)} \qquad \mathfrak{p} = p_0 - p_h = \int_0^h g\,\mu\,dz,$$

worin μ die Dichte in der Höhe z bedeutet. Der Kürze wegen setzen wir die Schwerebeschleunigung g konstant (Annahme B) und betrachten den Boden als Ebene xy (Annahme C).

Aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial (\mu u)}{\partial x} + \frac{\partial (\mu v)}{\partial y} + \frac{\partial (\mu w)}{\partial z} = 0$$

(u, v horizontale Geschwindigkeitskomponenten, w vertikale, t Zeit) erhält man, wenn man den Faktor $g\,dz$ beifügt und über das Höhenintervall o bis h integriert; ferner $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$ einführt, durch die Definitionsgleichungen

$$\mathfrak{p}\,\mathfrak{u} = \int_0^h g\,\mu\,u\,dz, \qquad \mathfrak{p}\,\mathfrak{v} = \int_0^h g\,\mu\,v\,dz$$

die Gleichung für die zeitliche Änderung von $\mathfrak{p}$

$$\text{(1)} \qquad \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial t} + \frac{\partial (\mathfrak{p}\,\mathfrak{u})}{\partial x} + \frac{\partial (\mathfrak{p}\,\mathfrak{v})}{\partial y} + g\,\mu_h w_h = 0.$$

Dies gilt allgemein für jedes h. Für eine sehr große Höhe wollen wir die Annahmen einführen

$$\text{(D)}\ p_h = 0, \qquad \text{(E)}\ \mu_h w_h = 0.$$

Dann ist $\mathfrak{p} = p_0$ der Druck am Boden, $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$ sind die mittleren horizontalen Geschwindigkeitskomponenten in der

Einheitssäule im Ort xy zur Zeit t. Das Mittel ist derart gebildet, daß die u, v jeder Schicht der Säule mit dem Gewicht derselben Schicht genommen sind. Es folgt

$$(2) \qquad \frac{\partial p_0}{\partial t} + \frac{\partial (p_0 \mathfrak{u})}{\partial x} + \frac{\partial (p_0 \mathfrak{v})}{\partial y} = 0,$$

eine Gleichung von derselben Form wie die Kontinuitätsgleichung der ebenen Bewegung. Man kann dafür auch schreiben, wenn

$\mathfrak{c}$ die Resultante von $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$ ist,

s eine Kurve, deren Tangente im Sinn des wachsenden Bogens in jedem Punkte die Richtung des $\mathfrak{c}$ zur Zeit t angibt,

δn das Normalenstück zwischen s und einer bestimmten Nachbarkurve s' derselben Art

$$(2^*) \qquad \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\frac{1}{\delta n} \frac{\partial (p_0 \cdot \mathfrak{c}\, \delta n)}{\partial s}.$$

Die zeitliche Änderung des p_0 hängt ab von den örtlichen Unterschieden der $\mathfrak{c}$, δn, p_0 längs der Linie s. Den Einfluß jedes einzelnen Faktors kann man leicht angeben:

Wenn längs s örtlich konstant sind

p_0 und δn	$(2_1)\quad \frac{\partial p_0}{\partial t} = -p_0 \frac{\partial \mathfrak{c}}{\partial s}$
p_0 und $\mathfrak{c}$	$(2_2)\quad \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\frac{p_0 \mathfrak{c}}{\delta n} \cdot \frac{\partial \delta n}{\partial s}$
$\mathfrak{c}$ und δn	$(2_3)\quad \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\mathfrak{c} \frac{\partial p_0}{\partial s}$.

Nach den Voraussetzungen von (2_1) sind die s-Linien parallel und fallen in der Nähe des Beobachtungsortes mit den Isobaren am Boden zusammen, oder sie liegen in einem Gebiet gleichen Druckes. Um den Wert $\partial \mathfrak{c}/\partial s$ zu bestimmen, der bei Druckänderungen nicht zu seltener Art eintritt, postulieren wir, daß das Barometer um 1 mm in der Stunde steigt und setzen $p_0 = 760$ mm Hg; dann ist

$$\frac{\partial \mathfrak{c}}{\partial s} = -\frac{1}{760} \cdot \frac{1}{3600 \text{ sec}} = -10^{-7} \cdot 3{,}65 \,(\text{sec}^{-1})$$

$ds = 10^5$ m gesetzt gibt $d\mathfrak{c} = -0{,}04$ m . sec^{-1}. Wenn die resultierende Geschwindigkeit in einem Punkte der s-Linie beständig um 0,04 m/sec größer ist, als in einem 100 km stromabwärts entfernten Punkt derselben Linie und der Abfall

gleichmäßig, steigt das Barometer auf der ganzen Strecke um 1 mm in der Stunde.

(In derselben Zeit kann die Geschwindigkeit des Windes von verschiedener Richtung, in verschiedenen Höhen 0 bis 40 m/sec betragen. Wie genau müßte man den Zustand kennen, um aus der Kontinuitätsgleichung anzugeben, ob in der nächsten Stunde das Barometer steigen oder fallen wird.)

(2_2) gibt die zeitliche Druckänderung an, die durch Divergenz der s-Linien bei konstantem $\mathfrak{c}$ in einem Gebiete gleichen Druckes eintritt. Man kann dafür auch schreiben

$$\frac{1}{p_0}\frac{\partial p_0}{\partial t} = -\mathfrak{c}\frac{\partial \alpha}{\partial n},$$

wenn α den Winkel zwischen einer festen Richtung in der Ebene und der Tangente an s bezeichnet. Mit dem Postulat wie oben und mit $\mathfrak{c} = 1$ m/sec erhält man für $dn = 1$ km, $d\alpha = -1{,}26$ Minuten.

(2_3) gilt für parallele s-Linien und längs jeder s konstantes $\mathfrak{c}$. Dabei kann die resultierende Geschwindigkeit eine Funktion des Parameters der s-Schar sein. Druckänderung tritt ein, wo die Richtung des $\mathfrak{c}$ von der Isobare am Boden abweicht; wegen der Unterschiede von p_0 sind die bei δn, $\delta n'$ ein- und austretenden Luftmassen verschieden. Wenn $\mathfrak{c}$ zeitlich konstant ist, hat (2_3) das allgemeine Integral

$$p_0 = f(s - \mathfrak{c}\, t)$$

und wenn noch $\mathfrak{c}$ im ganzen Gebiet den gleichen Wert hat, bedeutet das eine Parallelverschiebung des Isobarensystems in der s-Richtung mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{c}$. Ähnliche Verschiebungen kommen vor; sie müssen nicht notwendig durch konstantes $\mathfrak{c}$ entstehen.

Die zeitliche Druckänderung am Boden ist vollständig bestimmt, wenn man p_0, $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$ als Funktionen des Ortes kennt; $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$ sind aber aus p_0 und $\partial p_0/\partial t$ nicht eindeutig abzuleiten. Zu einer s_j-Schar läßt sich das zugehörige $\mathfrak{c}_j$ so wählen, daß längs jeder Kurve $p_0 . \mathfrak{c}_j . \delta n_j$ konstant ist; das gibt keinen Beitrag zu $\partial p_0/\partial t$. Man darf, soweit die Kontinuitätsgleichung allein gebraucht wird, alle für die zeitliche Druckänderung unwirksamen Teile von $\mathfrak{c}$ weglassen. Ein solcher ist bei der Parallelverschiebung durch konstantes $\mathfrak{c}$ der Ausdruck $(\bar{p}/p_0)\mathfrak{c}$,

wenn $\bar{p}$ einen konstanten Druck bezeichnet, sagen wir den normalen. Dieselbe Ortsveränderung der Isobaren wie zuvor mit (2_3) erhält man auch bei parallelen s aus (2^*) mit der resultierenden Geschwindigkeit

$$\mathfrak{c}' = \mathfrak{c}\left(1 - \frac{\mathfrak{p}}{p_0}\right).$$

Die Geschwindigkeitsverteilung ist jetzt ähnlich der in einer fortschreitenden Welle, Bewegung gegen die Fortpflanzungsrichtung in den Orten niedrigen Druckes mit der Fortpflanzung in jenen hohen Druckes und $\mathfrak{c}'$ klein im Vergleich mit der Geschwindigkeit des Fortschreitens $\mathfrak{c}$. — Dieselbe Verschiebung des Isobarensystems kann noch auf unendlich viele andere Arten entstehen.

Man erwartet nicht, daß die Kontinuitätsgleichung allein weit führt. Den Anlaß, diese Erwägungen zusammenzustellen, geben zwei Publikationen[1]), in denen der Versuch gemacht wird, aus jener Gleichung in Verbindung mit gewissen Hypothesen die in einem Tage stattfindende Druckänderung bzw. das im Laufe des Tages eintretende Wetter vorauszusehen. Dabei kommt es sehr auf die Hypothesen an, die hier nicht diskutiert werden.

Von den Annahmen, die oben eingeführt wurden, dienen (B, C) nur zur Bequemlichkeit und sind entbehrlich. (A) ist so gemeint: Es ist sehr wahrscheinlich[2]), daß die statische Druckdifferenz von dem wahren Wert $p_0 - p_h$ um nicht mehr als 1 mm Hg abweicht, auch bei dem größten Höhenunterschied; mindestens nicht andauernd während eines Tages. Die Änderungen von p_0 oder $\mathfrak{p}$ erreichen nicht selten in der gleichen Zeit 10 bis 20 mm Hg. Wenn man große Schwankungen betrachtet, kann man (A) als angenähert richtig benutzen.

(D) und (E) entfallen, wenn man bei der Gleichung (1) bleibt. Dann wird aber das Ein- und Ausströmen der Luft an der oberen Fläche einen großen Teil der Schwankung von $\mathfrak{p}$ bewirken können.

---

1) Felix M. Exner, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. **111.** p. 707. 1902; W. Trabert, Meteorolog. Zeitschr. 38. p. 231. 1903.

2) A. Sprung, Lehrb. d. Meteorologie p. 160. Hamburg 1885.

Nimmt man an, daß die Änderung durch die vertikale Bewegung allein entsteht, so hat man

$$\mu_h w_h = -\frac{1}{g}\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial t},$$

für das Steigen von $\mathfrak{p}$ um 1 mm Hg in der Stunde

$$-\frac{10\,333}{760}\cdot\frac{1}{3600} = -0{,}00378 \ (\text{kg.m}^{-2}\text{sec}^{-1}).$$

In den Höhen von 10, 20, 30 km die Dichte

$$0{,}42, \quad 0{,}089, \quad 0{,}0067 \ (\text{kg.m}^{-3})$$

gesetzt, erhält man für w_h die Werte

$$-0{,}009, \quad -0{,}042, \quad -0.56 \ (\text{m.sec}^{-1}),$$

Geschwindigkeiten abwärts von geringem Betrag.

Große Änderungen von $\mathfrak{p}$ entstehen durch andauernde kleine Unterschiede der horizontalen Luftzufuhr und Abfuhr, auch durch kleine Werte der vertikalen Komponente. Bei ungeändertem $\mathfrak{p}$ können die Wirkungen beider sich auf verschiedene Art aufheben; aus der Kontinuitätsgleichung allein läßt sich nicht bestimmen, ob eine aufsteigende oder sinkende Luftbewegung eintritt.

In der Gleichung (1) sind stetig verteilte Quellen und Senken nur an der oberen Grenzfläche angenommen. Wenn Luft (Dampf) am Boden austritt oder absorbiert wird, hat man den bezüglichen Ausdruck hinzuzufügen. Findet Kondensation des Dampfes statt, so gibt es Senken auch im Innern der Luftmasse, und der Gleichung (1) ist auf der linken Seite ein Glied anzufügen, welches das Gewicht der in der Zeiteinheit in der Einheitssäule zwischen 0 und h kondensierten Masse angibt.

(Eingegangen 26. September 1903.)

75. On the Intensity of the Natural Radiation from Moving Bodies and its Mechanical Reaction.

By J. Larmor in Cambridge.

The subject of the pressure of radiation, which was first reduced into a definite formula by Maxwell, was placed in new and most fruitful light when Boltzmann showed, by following out an idea of Bartoli, that it stood in intimate relation to the law connecting the radiation of a body with its temperature. In a recent memoir[1]) Poynting has based very remarkable results, as regards cosmical dynamics, on the operation of a retarding force due to the back pressure of its own radiation when the radiating body is in motion. The main object of the present note is to treat this aspect of radiation-pressure by more direct methods, and thereby confirm the expression for the mechanical reaction against a moving radiating surface, that has been deduced by Poynting from general considerations, naturally somewhat uncertain, relating to flux of energy.

The pressure exerted by radiation is essentially connected with opacity to it. From formulae developed on other occasions[2]) it appears that in the case of a medium which may vary in its properties in any manner along the direction of propagation x, when it is the seat of electric disturbances of simple harmonic period $2\pi/n$, polarised so that the electric force is $(0, Q, 0)$ and the magnetic $(0, 0, \gamma)$, the dynamical equations being thus in Maxwell's notation

$$4\pi v = -\frac{d\gamma}{dx}, \quad \frac{dQ}{dx} = -\mu\frac{d\gamma}{dt}, \quad v = \sigma Q + \frac{K}{4\pi C^2}\frac{dQ}{dt};$$

the mechanical force acting on any block or segment of it is representable by pressures of intensity

1) Roy. Soc. Proc. 1903. Phil. Trans. ibid.

2) Phil. Trans. 1897 A; or more fully in 'Aether and Matter'. 1900. pp. 130—3.

$$\frac{1}{8\pi}\left(\gamma^2 + \frac{1}{C^2 \mu n^2}\frac{d Q^2}{d t^2}\right)$$

applied to the two ends of the segment, — these pressures just cancelling each other, as they ought, when the segment consists of free aether without matter. The mean value of this end-pressure is

$$\frac{1}{16\pi}\left(\gamma_0{}^2 + \frac{Q_0{}^2}{C^2 \mu}\right)$$

where γ_0 and Q_0 represent the amplitudes of γ and Q.

When the amplitudes are diminished owing to gradual absorption as the disturbance travels onward, there is thus steady mechanical force exerted in the medium in the direction of propagation. When the electric disturbance is incident on a transparent reflector there is no resultant force on the reflecting surface itself, because γ and Q both remain continuous in crossing it. When however the reflector is nearly perfectly opaque, the electric forces in front of it in the incident and reflected disturbances almost cancel each other, while the magnetic force just outside is doubled by its presence: there must thus be disturbance of the nature of alternating electric flux in the skin layer of the reflector such as will annul this magnetic field in its interior, and it is the electrodynamic forces acting on this layer of current that constitute the aggregate electric pressure, which can be shown[1]) to agree with Maxwell's formula.

From this way of considering the mechanical force, it is readily verified that when the incidence on the reflector is oblique, Poynting is right in taking the incident and reflected wave-trains each to exert their full oblique thrust on the reflector along their directions of propagation.

For radiation to exert steady non-alternating pressure on a small body, it must[2]) be of opaque material. A dielectric mass constituted of perfectly elastic elementary vibrators should not be repelled by radiation. In illustration, consider the simplest type of vibrator, an electric doublet consisting of charges $+e$ and $-e$ separated by a varying distance l,

1) L. c. p. 133.
2) L. c.

parallel to x, so that its moment M is el. When it is subjected to a simple wave-train travelling along x with electric force $(0, 0, A \cos pt)$ and therefore magnetic force $C^{-1}(0, A \cos pt, 0)$, the equation of its forced vibration is

$$\frac{d^2 M}{dt^2} + K^2 M = eA \cos pt,$$

so that

$$M = \frac{eA}{K^2 - p^2} \cos pt;$$

and, the vibrator constituting a current element dM/dt, the magnetic field pushes it along z with a mechanical force $\beta \, dM/dt$, which is

$$p \frac{eA^2 C^{-1}}{K^2 - p^2} \cos pt \sin pt.$$

This electromagnetic force is however purely alternating and so adds up in time to nothing: the only way to obtain steady mechanical pressure on the vibrator is to put the forced vibration out of phase with the exciting field by the introduction of a frictional term into the equation of vibration, which will correspond to opacity.

In the theory of exchanges of radiation it is customary to represent a perfect reflector as a body of very high electric conductivity. Any body across which the radiation cannot penetrate is as already stated subject to a pressure from the radiation just outside it, determined by Maxwell's formula.

It is worth while to verify explicitly that the absorbing quality which must be associated with this pressure does not act so as to vitiate the perfection of the reflexion by degrading the energy. This is of course readily done. The equations of wave-propagation already formulated lead to

$$\frac{d^2 Q}{dx^2} = 4\pi\mu\sigma \frac{dQ}{dt} + K\mu C^{-2} \frac{d^2 Q}{dt^2}.$$

Writing

$$Q = A e^{int} e^{-ipx}$$

this gives

$$p^2 = K\mu C^{-2} n^2 + 4\pi\mu\sigma nc.$$

Thus if the conductivity σ is largely preponderant we may write

$$p = (2\pi\mu n\sigma)^{1/2}(1 + i), \text{ say } = r(1 + i).$$

Taking the real part[1])

$$Q = A e^{int} e^{-rx} \cos rx$$

the heat developed per second comes out to be

$$H = \sigma \int_0^\infty \tfrac{1}{2} Q^2 dx = \frac{8 \sigma A^2}{16 r} = \frac{8 A^2}{32 \pi} \left(\frac{\lambda \sigma}{\mu C}\right)^{1/2}.$$

Now if A_1 is the coefficient for the wave-train directly incident from the free aether and A' that for the wave-train reflected back, the continuity of Q and of $\mu^{-1} dQ/dx$ across the surface gives

$$A_1 + A' = A, \quad \frac{n}{C}(A_1 - A') = \frac{p}{\mu} A,$$

to that

$$A_1 = \tfrac{1}{2}\left(1 + \frac{p}{\mu n} C\right) A;$$

and passing again to real parts by taking moduli, the amplitude of the incident train is approximately

$$\tfrac{1}{2}(\mu^{-1} \lambda \sigma C)^{1/2} A.$$

The energy incident per second is thus

$$\frac{1}{8 \pi C^2} C \cdot \tfrac{1}{4} \mu^{-1} \lambda \sigma C A^2 \quad \text{or} \quad \frac{A^2}{32 \pi \mu} \lambda \sigma,$$

of which the part degraded thus forms a negligible fraction inversely proportional to the square root of the conductivity σ.

The waves are thus turned back without sensible loss by degradation, because for an ideal good conductor the surface layer is at a node of the electric force. There is superficial current in the conductor which gives rise to the Maxwellian repulsion by the agency of the magnetic field; while there is no sensible electric resistance, the small electric force near the node establishing the necessary current without production of heat.

The conditions which here obtain for very high con-

1) But this is for stationary waves; it should have been for progressive waves $Q = A e^{-rx} \cos(nt - rx)$, giving

$$H = \frac{A^2}{4 r} = \frac{A^2}{8 \pi} \left(\frac{\lambda \sigma}{\mu C}\right)^{1/2}.$$

ductivity and short waves also hold for lower conductivity and longer waves. For long heat-waves the proportionality of the absorbing powers of metals to the square roots of their specific resistances has, as is well known, been discovered by Hagen and Rubens, and explained in advance by Drude and afterwards by Planck; this observation carries the interesting result that the resistance coefficients are nearly the same for such heat waves as for ordinary steady currents.

Any doubt that may be entertained as to whether radiation exerts a back pressure on the body that emits it, may be diminished by considerations of the kind here employed. The emitting body being opaque, the source of the radiation is vibratory disturbance of electrons in its surface layer; these constitute a self-damped current sheet which is pushed back by the magnetic field it produces, precisely as happens for the corresponding current sheet at a conducting surface on which radiation is incident as above.

We now proceed to our problem of the radiation from a moving body. Consider an enclosure, with ideal perfectly reflecting walls, at a uniform temperature throughout and thus pervaded by the steady natural radiation corresponding to that temperature. The principle of Carnot requires that we cannot by cycles of slow movement of the bodies in the enclosure, transform any of this energy at uniform temperature into mechanical effect through the agency of the pressure of radiation. There must therefore be a unique state of density of the total enclosed radiation, independent of the nature of the surfaces of the bodies in movement; for otherwise direct movement with one kind of surface combined with the reverse movement with another kind would constitute a working cycle. The steady aggregate density of radiant energy in the enclosure is therefore not affected by the motion of the bodies; indeed if this were not so, by opening and closing a window in the enclosure while it is moving at different speeds, cycles could be established which would violate Carnot's principle. Now compare a moving perfectly reflecting surface, which reflects back all the incident radiant energy, with the same moving surface rendered perfectly absorbing; this is allowable, the analogous change from conducting to non-conducting being

contemplated in elementary thermal reasoning about Carnot's principle. It follows from the theory of exchanges, that in the state of equilibrium the radiation that is returned must be the same as regards constitution and intensity in both cases. Now the solution of the electrodynamic problem of reflexion from a moving perfect reflector is known[1]; therefore the law of the radiation from a perfect radiator in motion is determined in complete detail. When the reflector is advancing in a stationary enclosure, the energy-density of the reflected radiation is greater than that of the incident, and the excess is a fraction of the latter equal to four times the ratio of the velocity of the reflector in its direction to the velocity of light.[2] Thus when the enclosure is moving as well as the reflector, the energy of the incident stream coming from its receding walls is in defect by twice the ratio of these velocities and that of the reflected stream is in excess by twice the same ratio. This latter factor therefore also expresses the excess in the volume-density of natural radiation coming from a perfect radiator that is produced by its own advancing motion; but in a detailed specification of this radiation the modification of the wave-lengths in accordance with the Doppler principle is also to be borne in mind.

A different and generalised mode of treatment may also be adopted, based on Lorentz's transformation for passing from the field of activity of a stationary electrodynamic material system to that of one moving with uniform velocity of translation through the aether. If (f, g, h) and (a, b, c) represent the field of a material system at rest in the aether, then to the first order of v/C,

$$\left(f, \; g + \frac{v}{4\pi C^2} c, \;\; h - \frac{v}{4\pi C^2} b\right)$$

and

$$(a, \; b - 4\pi v h, \;\; c + 4\pi v g)$$

1) Cf. Larmor, 'British Association Report' 1900. 'Encyclopedia Britannica'; Article 'Radiation'. 32. 1903.

2) The Maxwellian formula for the pressure of radiation may be based (loc. cit.) on this result, in connexion with the conservation of the energy; or conversely the value of that pressure being assumed on other grounds, this result for the intensity of the reflexion may be based upon it.

represent the values of the same vectors, say (f_1, g_1, h_1) and (a_1, b_1, c_1), for a system in motion parallel to x with velocity v; and the positions and magnitudes, and therefore relative velocities, of the electrons which produce these fields in the surrounding aether in the two cases are identical at each instant, so that the fields belong to the same material system.[1])

An enclosing material boundary is supposed to form part of the system, so as to retain the radiant energy at uniform density. Let us compare the densities E and E_1 of energy in the two cases of rest and translation, as given by Maxwell's formula

$$E = 2\pi C^2(f^2 + g^2 + h^2) + \frac{1}{8\pi}(a^2 + b^2 + c^2).$$

We obtain, neglecting $(v/C)^2$ as before,

$$E_1 = E + 2v(gc - hb).$$

Now the flux of energy in the aether is by Poynting's rule the vector

$$-C^2(hb - gc,\ fc - ha,\ ga - fb),$$

so that the last term in E_1 is $2C^{-2}$ times the scalar product of this flux and the translatory velocity of the system.

Thus the density of the radiation that is travelling in the enclosure in directions inclined towards v is increased; but in the opposite directions it is diminished by equal amount, so that the aggregate density is unaltered as already seen.

Taking a particular case, for a plane wave-train represented by (f, g, h) and (a, b, c), forming part of the steady radiation, which thus travels in the direction perpendicular to both these vectors, the flux of energy per unit time is increased for the moving material system by a fraction of itself equal to twice the component of v along its direction of propagation divided by the velocity of light. There is diminution in the flux for waves coming from the receding parts of the boundary of the enclosure, and an equal increase for those reflected back, giving in all the factor four previously obtained for the change of volume-intensity on reflexion. It may be remarked that

1) Cf. 'Aether and Matter'. p. 169. [The change to 'local time' merely introduces the Doppler effect.]

this mode of selected orientation of the steady radiation in the moving enclosure clearly satisfies the necessary condition that, when an aperture has been made anywhere into an outer region of steady radiation, the radiation that issues through it is the same as had been previously sent back from the wall at that place.

The same results for the change in the energy flux in any direction may be obtained directly from the flux-formula of Poynting, when the modified values of the vectors in the moving system are inserted. The connexion between the two methods rests on the remark that for a plane progressive wave the flux per unit time is the density multiplied by the velocity of propagation, when there is no dispersion.

The volume-density of radiation emitted from a perfect radiator in any direction thus involves a factor $1 + 2k$ where k is the ratio of the velocity of the radiator in that direction to the velocity of light; and the pressure of this ray, exerted directly backward, is altered accordingly, with consequences considered by Poynting in the memoir already referred to.

This result is in fact what clearly obtains if on an ultimate dynamical theory the energies of the vibratory motions of the radiating sources are not affected by the uniform translation, but depend only on the temperature or other physical cause, as Carnot's principle requires; for the amplitude of the vibration communicated to aether then remains the same, but owing to the shortening of the waves, the velocity in this vibration is changed, and therefore the volume-density of vibratory energy in the aether is modified as above. And the Lorentz transformation has shown us what is not so immediately obvious, that also on the electric view which considers the sources to be constituted of vibrating electrons, though their relative motions are not affected by the uniform translation as again Carnot's principle demands, yet the vibratory energy emitted from them is modified in the manner here described.

Cambridge, September 21, 1903.

(Eingegangen 27. September 1903.)

[*Note added Dec. 26.* — As the intensity of the pressure of radiation depends on the instantaneous state of the adjacent medium, it may be expected to remain equal to the energy per unit volume, as above assumed, whether the body that it acts on is at rest or in motion.

We may verify in detail for a plane-polarised wave-train with electric force $(0, Q, 0)$ current $(0, v, 0)$ and magnetic force $(0, 0, \gamma)$, incident directly on an absorbing face perpendicular to x. Then[1]) the mechanical force in the absorber per unit volume is

$$X = \left(v - \frac{dg}{dt}\right)\gamma$$

where

$$4\pi v = -\frac{d\gamma}{dx}, \quad \frac{dQ}{dx} = -\mu\left(\frac{d}{dt} + v\frac{d}{dx}\right)\gamma$$

and

$$g = \frac{Q}{4\pi C^2},$$

v being the velocity of the material medium, with which the axes of coordinates travel. Thus

$$\int_{x_1}^{x_2} X\,dx = -\left|\frac{\gamma^2}{8\pi}\right|_{x_1}^{x_2} - \frac{1}{4\pi C^2}\int_{x_1}^{x_2} \gamma\frac{dQ}{dt}\,dx.$$

Let the slice between x_1 and x_2 be an indefinitely thin one containing the absorbing interface; as Q is continous across it, dQ/dt is very small outside it; thus γ being finite, the last term is negligible, and the mechanical force acting on the slice is equal to the value of $\gamma^2/8\pi$, just outside it where Q is null; thus it is equal to the energy-density just outside, whether the absorber is in motion or not.

From the way of considering the origin of this mechanical force above, as acting on the interfacial current-sheet, it is not difficult to verify that when the incidence is oblique, the incident, reflected, and refracted wave-trains exert independently on the reflecting surface their full oblique thrusts in their own directions of propagation, as is implied in Prof. Poynting's calculations referred to at the beginning.

1) 'Aether and Matter'. § 65. 1900.

The result here verified, that motion of a material body does not affect the pressure exerted on it by the ambient radiation, has been rejected by Prof. Poynting in a later postscript added to the memoir above referred to, on the ground that radiation shot out of a radiator A into a moving absorber B would, according to it, alter the store of momentum of the two bodies. But if the bodies are in thermal equilibrium, other compensating events are at the same time occurring, viz. the absorber B is also radiating towards A. And indeed if the temperatures of A and B are unequal, the aggregate momentum of both admittedly does change on account of their radiation.

If the present argument is right, the view which considers a ray to be a simple carrier of momentum from the one body to the other cannot therefore be maintained.

It may be noticed, in connexion with p. 595 supra, that for the same amplitude of ionic excursions in the vibrating molecule, as determined by its maximum electric moment, and for the same periodic time, it follows from Hertz's formulae for a simple radiator, and may be generalized by the theory of dimensions, that the radiation emitted per unit time is proportional to the refractive index of the surrounding medium, and therefore the equilibrium-density of the radiation in that medium is proportional to the square of the same index, in accordance with Balfour Sewart's law derived from the doctrine of equilibrium of exchanges between sources at uniform temperature.]

76. Über die Potentialdifferenzen der Metalle in ionisierten Gasen.

Von Franz Exner und Robert Hofmann in Wien.

Über dieses Thema liegt bereits eine größere Anzahl von Arbeiten vor. Arrhenius fand schon vor längerer Zeit[1]), daß durch Kathodenlicht beleuchtete Luft „elektrolytisch“ leitend werde; er bewies dies dadurch, daß er in derartig ionisierte Luft eine Zink- und eine Platinelektrode tauchte und den Ausschlag eines mit den Elektroden verbundenen Galvanometers beobachtete. Der Ausschlag war in dem gleichen Sinne, wie wenn die Metalle in angesäuertes Wasser tauchten. Ähnliche Beobachtungen machte auch später Stoletow[2]), indem er die Luft durch ultraviolettes Licht ionisierte.

Noch eine zweite Arbeit von Arrhenius[3]) sei erwähnt, welche die Leitung der Elektrizität durch heiße Salzdämpfe behandelt. Die elektromotorische Kraft der Kombination Fe–Salzdampf–Pt betrug 0,51 Volt und von Ni–Salzdampf–Pt 0,29 Volt, und zwar ziemlich unabhängig von der Natur des Salzdampfes. Die Stromrichtung war die gleiche, wie in einer elektrolytischen Lösung.

Murray[4]) ionisierte die Luft durch Röntgenstrahlen und erhielt für Sn–Zn ähnliche Ausschläge im Elektrometer, wie wenn sich an Stelle der ionisierten Luft angesäuertes Wasser befunden hätte.

Diesen Arbeiten folgten eingehendere Untersuchungen von Winkelmann[5]), welche den Beweis erbrachten, daß sich in röntgenisierter Luft die Metalle zu gewissen, von ihrer Natur abhängigen Potentialen laden. Aus seinen Messungen ergab

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. **33**. p. 638. 1888.
2) A. G. Stoletow, Phys. Revue **1**. p. 723. 1892.
3) S. Arrhenius, Wied. Ann. **42**. p. 51. 1891.
4) J. Murray, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 333. 1896.
5) A. Winkelmann, Wied. Ann. **66**. p. 1. 1898.

sich eine dem Spannungsgesetze der Metalle annähernd entsprechende Beziehung. Auch die Stärke der dauernden, wenn auch sehr schwachen Ströme hat Winkelmann gemessen. Diese Untersuchungen wurden von Hillers[1]) dahin ergänzt, daß er den Einfluß des Gasdruckes auf die durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen elektrischen Ströme untersuchte, und zwar bei Luft, Kohlensäure und Wasserstoff.

Es war nun zu erwarten, daß man denselben Effekt, den man mit ultravioletten, Kathoden- und Röntgenstrahlen erzielt hatte, auch mit radioaktiven Substanzen werde erzielen können. Ein Versuch Kelvins[2]), sowie eine Arbeit Rutherfords[3]) bestätigten diese Erwartung.

Weiter sei erwähnt, daß Curie und Sagnac[4]) die Potentialdifferenzen von Platin und Aluminium in röntgenisierter Luft bei verschiedenen Drucken untersuchten.

Von einem anderen Gesichtspunkte aus versuchte Wulf[5]) die Erscheinung zu betrachten; er prüfte Platinelektroden, welche mit verschiedenen Gasen beladen worden waren, auf ihre lichtelektrische Zerstreuung und konnte einen Parallelismus mit der Änderung der elektrolytisch gemessenen Spannung konstatieren. Dieses Ergebnis führte ihn zu der Ansicht, es könne möglicherweise die Elektrizitätserregung zwischen den Metallen in ionisierter Luft mit einem chemischen Prozesse verbunden sein. Endlich dürfen wir noch die Versuche von Simpson[6]) nicht übergehen, dem es gelang, auch ohne Bestrahlung in natürlich ionisierter Luft Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Metallen nachzuweisen.

Im vorhergehenden erwähnten wir, daß bereits von Kelvin und seinen Mitarbeitern, sowie von Rutherford das Verhalten von Metallen in Luft untersucht wurde, welche durch eine radioaktive Substanz ionisiert war. Bei den Versuchen dieser Forscher kamen jedoch nur Uranpräparate in Anwen-

1) W. Hillers, Wied. Ann. **68.** p. 196. 1899.

2) Lord Kelvin, J. C. Beattie u. M. Smoluchowski de Smolan, Philos. Mag. (5) **45.** p. 277. 1898.

3) E. Rutherford, Philos. Mag. (5) **47.** p. 155. 1899.

4) P. Curie u. G. Sagnac, Compt. rend. **130.** p. 1014. 1900.

5) Th. Wulf, Ann. d. Phys. **9.** p. 946. 1902.

6) G. C. Simpson, Physik. Zeitschr. **4.** p. 480. 1903.

dung und es ist uns nicht bekannt, daß zu derartigen Untersuchungen auch andere radioaktive Substanzen als Ionisatoren verwendet worden wären. Deshalb schien es uns nicht uninteressant, zu prüfen, wie sich die Metalle in Luft verhalten würden, welche durch Polonium- oder Radiumstrahlen ionisiert ist. Obwohl die bisher in dieser Richtung angestellten Versuche nicht viel wesentlich Neues bringen, so scheint eine vorläufige Mitteilung derselben durch die infolge der Verwendung von Poloniumstrahlen wesentlich vereinfachte Versuchsanordnung immerhin gerechtfertigt.

Versuchsanordnung.

Ein Becherglas oder ein anderes zylindrisches Glasgefäß wurde durch einen Deckel aus Paraffin verschlossen. Durch eine Öffnung in der Mitte desselben konnte der Wismuth—Poloniumstab eingeführt werden, zu beiden Seiten desselben waren die zu prüfenden Metallbleche einander und dem Poloniumstab parallel befestigt. Zu den Elektroden führten kupferne Zuleitungsdrähte, welche samt den Löt- bez. Nietstellen mit Paraffin bedeckt waren. Um Ladungsverluste zu verhindern, mußte das Glasgefäß auf eine Paraffinplatte gestellt werden. Dieses Gefäß, sowie der Ausschalter befanden sich in einem mit Stanniol überzogenen, zur Erde abgeleiteten Kasten, von dem ein Draht in ebenfalls geerdeter Umhüllung zu einem Thomsonschen Quadrantenelektrometer von der einfachen Form nach Dolezalek führte.

Die Ablesung erfolgte mit Fernrohr, Spiegel und Skala. Die Empfindlichkeit betrug bei einem Skalenabstand von 1,88 m und einer Ladung der Nadel von 100 Volt etwa 0,0067 Volt pro Skalenteil. Fast bei jeder Messung wurde die Empfindlichkeit mittels eines Weston-Normalelementes kontrolliert.

Versuchsergebnisse.

I. Nach den Erfahrungen, welche bisher vorlagen, war nun zu erwarten, daß sich die Elektroden, wenn sie aus verschiedenen Metallen beständen und die Ionisierung durch die Poloniumstrahlen eine hinreichende wäre, zu einer bestimmten Potentialdifferenz laden würden; bei Anwendung zweier gleicher

Metalle dürfte kein Ausschlag im Elektrometer wahrzunehmen sein.

Die Versuche bestätigten im großen uud ganzen allerdings diese Erwartungen: bestanden die Elektroden aus zwei verschiedenen Metallen, so luden sie sich zu numerisch gleichen, dem Vorzeichen nach entgegengesetzten Potentialen, wenn das eine oder andere geerdet wurde; bestanden sie dagegen aus dem gleichen Metalle, so zeigte das Elektrometer nahezu keinen Ausschlag. Ein Übelstand jedoch, welcher übrigens vorauszusehen war, machte sich unangenehm bemerkbar, nämlich die Abhängigkeit der Potentialdifferenzen von der Beschaffenheit der Oberfläche der Metalle.

So ergaben sich z. B. für Cu–Zn die Werte:

frisch geschmirgelt	0,80 Volt
nach längerem Liegen an der Luft .	0,66 „

An verschiedenen Tagen gemessene Werte für dieselbe Kombination zeigen daher Abweichungen, mitunter bis zu mehreren Prozenten. So erhielten wir z. B. für Pt–Cu 0,25 bis 0,21, für Pt–Zn 1,03 bis 0,94 und für Graphit–Mg 1,78 bis 1,71 Volt. Während einer und derselben Messung jedoch blieben die Werte meistens recht gut konstant.

Bei der Bestimmung der Potentialdifferenzen der verschiedenen Metalle suchten wir halbwegs vergleichbare Werte auf die Weise zu erhalten, daß wir die Elektroden vor der Messung abschmirgelten und hierauf so lange warteten, bis die Ausschläge eine Zeitlang konstant blieben. Bei vielen Metallen zeigte sich im ersten Moment ein Herabsinken der Potentialdifferenz, während aber z. B. beim Aluminium erst nach etwa 20 Min. der Ausschlag eine gewisse Konstanz erlangte, war dieselbe bei den meisten übrigen Metallen in weitaus kürzerer Zeit erreicht.

Die verschiedenen Metalle wurden mit demselben Platinblech verglichen, demgegenüber sie sich alle negativ geladen erwiesen; dagegen lud sich ein Stück Graphit (von Ceylon) noch zu 0.27 Volt positiv gegen das Platinblech. Die Zahlen der folgenden Tabelle geben die Potentiale der Metalle gegen diesen Graphit an:

	—		
Na	2,88 Volt	Hg	0,58 Volt (?)
Mg	1,71 "	Cu	0,51 "
Al	1,46 "	Polonium	0,51 "
Zn	1,29 "	Ag	0,46 "
Pb	1,05 "	Au (Folie)	0,35 "
Sn	0,99 "	Pt	0,27 "
Bi	0,65 "	Graphit	0,00 "
Fe	0,64 "		+

Um den Wert für Hg zu bestimmen, überzogen wir den unteren Teil des Glasgefäßes innen mit Paraffin, gossen etwas Quecksilber hinein und führten zu demselben eine isolierte Zuleitung. Wenn das Quecksilber zur Erde abgeleitet war, so ergab sich für Platin eine Ladung von + 0,31 Volt, war dagegen das Quecksilber mit dem Elektrometer verbunden und das Platin geerdet, so erhielten wir fast gar keinen Ausschlag. Wahrscheinlich war bei der schwachen Zuführung der Ladungen die Isolierung der Hg-Elektrode doch keine genügende; da dieser Isolationsfehler aber nicht in Betracht kommt, wenn das Quecksilber zur Erde abgeleitet ist und das Potential des Platins gemessen wird, so dürfte der in der Tabelle angegebene Wert doch ziemlich richtig sein.

Der Wert für Polonium wurde in der Weise ermittelt, daß der Poloniumstab einfach direkt als die zweite Elektrode benützt wurde; daß er als solche kein anderes Verhalten zeigte als die übrigen (nicht radioaktiven) Metalle, stellten wir durch einen kleinen Versuch fest. Befinden sich nämlich, wie es bei den übrigen Messungen immer der Fall war, zwei verschiedene Metalle M_1 und M_2 nebst dem Poloniumstab P in dem Gefäß, und mißt man die Potentialdifferenzen M_1 / P, P / M_2 und M_1 / M_2, so findet man die Gleichung

$$M_1 / P + P / M_2 = M_1 / M_2,$$

wie es das Gesetz der Spannungsreihe fordert, erfüllt.

Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, daß die Potentialdifferenzen in gewissen Grenzen unabhängig sind von der gegenseitigen Entfernung der Elektroden, sowie von der Stellung derselben zueinander und zum Poloniumstab.

II. Nachdem durch die eben geschilderten Versuche festgestellt worden war, daß auch unter dem Einflusse der Polo-

niumstrahlen sich die Metalle zu gewissen Potentialdifferenzen laden und eine aus zwei verschiedenen Metallen gebildete Zelle sich wie ein galvanisches Element verhält, drängte sich die Frage auf: auf welchem Wege wird die Energie der Strahlung in die elektrische übergeführt?

Winkelmann[1]) hat durch einen Versuch gezeigt, daß man es nicht mit Ladungen zu tun habe, welche unmittelbar durch die Strahlung hervorgerufen werden; er bedeckte die Metalle mit einer isolierenden, aber für die Röntgenstrahlen durchlässigen Schicht und erhielt so keine Ladungen mehr. Dadurch scheint zwar bewiesen, daß die Entladung von Ionen an der Oberfläche der Metalle eine Bedingung des Vorganges, nicht aber, daß sie die einzige ist; eine Wirkung der direkten Bestrahlung, z. B. durch Erregung von Sekundärstrahlen wäre immerhin noch möglich. Um diese noch offenstehende Frage zu entscheiden, suchten wir die direkte Bestrahlung ganz auszuschließen, indem wir Luft, welche zuerst eine den Poloniumstab enthaltende Glasröhre passieren mußte, durch das Versuchsgefäß hindurchpumpten. Während beim Durchblasen nicht ionisierter Luft keine Ausschläge im Elektrometer wahrzunehmen waren, erhielten wir beim Durchblasen ionisierter Luft tatsächlich Ausschläge, welche von der Natur der Metalle abhängig waren; jedoch waren die Ausschläge beim Umschalten nach der positiven und negativen Seite nicht einander gleich, sondern die letzteren stets kleiner. Z. B. + 83 und — 36 Teilstriche.

Die Luft kommt also wahrscheinlich schon positiv geladen an die Metalle. Durch Abkürzung des Weges vom Ionisator bis zu den Elektroden konnte diese Differenz vermindert, nicht aber beseitigt werden. Da die positive Ladung der Luft davon herrühren dürfte, daß die schneller wandernden negativen Ionen in größerer Anzahl von den Glaswänden abgefangen werden, als die positiven, so bot die einzige Aussicht, diesem Übelstande abzuhelfen, eine Versuchsanordnung, bei welcher die ionisierte Luft an die Metallelektroden gelangt, ohne vorher mit anderen Körpern in Berührung gekommen zu sein. Wir konstruierten daher folgenden Apparat: Von zwei aus verschiedenen Metallen angefertigten Zylindern wurde der

1) A. Winkelmann, l. c.

kleinere isoliert im Innern des größeren angebracht; im Innenraum des kleineren war der Poloniumstab befestigt. Indem nun die Luft vom inneren Zylinder, innerhalb dessen sie ionisiert wurde, direkt durch eine Öffnung im Boden desselben in den Raum zwischen beiden die Elektroden bildenden Zylindermänteln gelangte, war gleichzeitig erreicht, daß die Luft nach der Ionisierung beinahe nur mehr mit den Elektroden in Berührung kam, und eine Bestrahlung der beiden einander zugekehrten Metalloberflächen ausgeschlossen war (die Bestrahlung der inneren Oberfläche des kleineren Zylinders kann ja nicht in Betracht kommen). Die Messungen ergaben nunmehr für beide Ausschläge beim Umschalten beinahe die gleichen Werte. Z. B.:

äußerer Zylinder	Cu	+ 0,46	Volt
innerer „	Zn	− 0,43	„

Die auf diese Weise bestimmten Potentialdifferenzen sind zwar kleiner als die bei Bestrahlung gefundenen; jedoch dürfte dieser Unterschied bloß durch die geänderte Versuchsanordnung bedingt sein. Es würde uns zu weit führen, die Gründe für diese Annahme hier zu erörtern.

Aus diesem Versuche scheint also hervorzugehen, daß die Ladungen der Metalle nur von der Entladung der Gasionen herrühren. Diese Erklärungsweise wird übrigens noch durch die obenerwähnten Wahrnehmungen Simpsons[1]), sowie durch den folgenden kleinen Versuch gestützt:

Pt−Zn	141	Teilstr.
15 Min. kurzgeschlossen	136	„
erst 15 Min. nach Aufhebung des Kurzschlusses wieder	141	„

Das Element erschöpft sich also gewissermaßen und braucht einige Zeit, um seine frühere elektromotorische Kraft wieder zu erlangen, was nicht zu erklären wäre, wenn die Ladungen von der Bestrahlung direkt herrühren sollten.

III. Die nächste Aufgabe, die wir uns stellten, war, zu untersuchen, ob sich ein Temperaturkoeffizient würde nachweisen lassen. Eine bestimmte Antwort auf diese Frage läßt sich nach den bisherigen Versuchen wohl noch nicht geben, es scheint jedoch, als ob ein Temperaturkoeffizient vorhanden

1) G. C. Simpson, l. c.

wäre. Bei diesen Versuchen störende Einflüsse fernzuhalten, ist ziemlich schwierig, weshalb von mehreren Versuchen bloß die, deren Resultate im folgenden angeführt werden sollen, als einigermaßen gelungen betrachtet werden können. Die in der letzten Kolumne verzeichneten Zahlen bedeuten die Zunahme der elektromotorischen Kraft für eine Erwärmung um 1° C., ausgedrückt in Volt.

Graphit—Mg

Nr.	Temp.-Intervall	Temp.-Koeff.
1	7—22°	+ 0,0033
2	7—22°	+ 0,0031
3	22—45°	+ 0,0079
4	22—45°	+ 0,0073
5	22—45°	+ 0,0079

Auch bei Graphit—Zn war ein Ansteigen der elektromotorischen Kraft mit Zunahme der Temperatur zu bemerken; der Temperaturkoeffizient würde sich zu 0,0021 berechnen (?).

Bei diesen sowie den folgenden Versuchen kam wieder die erste Versuchsanordnung (Poloniumstab im Glasgefäß) in Anwendung.

IV. Von einiger Wichtigkeit schien uns auch die Beantwortung der Frage, ob die Potentialdifferenzen von der Natur des zwischen den Elektroden befindlichen Gases abhängig seien. Um das Glasgefäß mit den verschiedenen Gasen füllen zu können, versahen wir es mit zwei Glasröhren, welche durch Hähne verschließbar waren. Es wurden nun nacheinander Luft, Kohlensäure und Wasserstoff je eine Viertelstunde lang durchgeleitet; nach dem Abschließen der Hähne blieb der Ausschlag im Elektrometer jedesmal konstant.

1.	Graphit—Mg:	in CO_2	238	Teilstr.
		in H_2	244—235	„
		in Luft	235—232,5	„
		in CO_2	231,5	„
		in H_2	234,5	„
2.	Graphit—Mg:	in Luft	257	„
		in H_2	250	„
		in Luft	247	„
		in CO_2	246,5	„

Wie man sieht, sind die Ausschläge für die verschiedenen Gase nicht ganz gleich, jedoch kommt einem bestimmten Gas kein bestimmter Ausschlag zu. Es scheint also, daß das zwischen den Elektroden befindliche Medium als solches keinen Einfluß auf die Größe der Potentialdifferenzen ausübt. Wir würden eher zu der Ansicht neigen, daß die von uns wahrgenommenen Änderungen des Ausschlages durch Absorption der verschiedenen Gase an der Oberfläche der Metalle bedingt sein könnten. Daß die Absorption von Gasen an der Oberfläche der Elektroden einen bedeutenden Einfluß auf die Potentialdifferenzen ausübt, unterliegt keinem Zweifel.

Diese Tatsache wurde schon durch die obenerwähnten Versuche Wulfs bewiesen; auch ein von uns gemachter Versuch lieferte das gleiche Resultat.

Ein Platinblech gab gegen Graphit	− 37	Teilstr.
gleich nach Auskochen in konz. HNO_3	+ 26	„
3 Stunden später	+ 2	„

Ob nun die beim Durchleiten der verschiedenen Gase wahrgenommenen Änderungen der Potentialdifferenz in der Absorption der Gase ihren Grund haben oder durch andere Ursachen bedingt sein mögen, jedenfalls scheint es, daß die Potentialdifferenzen von der Natur des zwischen den Elektroden befindlichen Mediums unabhängig sind, was sich allerdings mit den Angaben Hillers'[1]) nicht deckt.

Manchmal kann es auch eine chemische Reaktion sein, welche die Potentialdifferenz verändert; einen solchen Fall dürften wir bei dem folgenden Versuche vor uns gehabt haben. Wir brachten zwischen eine Cu- und eine Zn-Elektrode abwechselnd Luft, Leuchtgas und Wasserstoff und erhielten dabei folgende Ausschläge:

in Luft	99,5	Teilstr.	
in Leuchtgas	117,5	„	
in Luft	112	„	
in Leuchtgas	118	„	
in Luft	114	„	
in H_2	70	„	(nicht konst.)
in Luft	95	„	„ „

1) W. Hillers, l. c.

Nach beendetem Versuche zeigte die Cu-Elektrode einen Überzug, wahrscheinlich von CuS.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß wir auch mit Radiumpräparaten ähnliche Ausschläge erhielten, wie mit dem Poloniumstabe. Solange die Intensität der Strahlung zur Nachlieferung der Gasionen genügt, ist aber jedenfalls die Verwendung der Poloniumstrahlen wegen ihrer geringeren Intensität derjenigen der Radiumstrahlen vorzuziehen. Besonders zu Demonstrationszwecken würde sich unsere Versuchsanordnung wegen ihrer Einfachheit, die sie vor den bisher verwendeten voraus hat, vorzüglich eignen.

(Eingegangen 27. September 1903.)

77. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude.

Von U. Behn und F. Kiebitz in Frankfurt a. M.

Durch Messen statischer elektrischer Ladungen fanden Fleming und Dewar[1]) für die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Sauerstoffs den Wert 1,491, der nach der elektromagnetischen Lichttheorie in Übereinstimmung steht mit dem von Liveing und Dewar[2]) bestimmten optischen Brechungsexponenten. Hasenöhrl[3]) fand mit der Wechselstrommethode von Gordon[4]) den Wert 1,465 mit einem möglichen Fehler von 7 Proz.

Im Gegensatz zu der guten Übereinstimmung zwischen dem theoretisch und dem experimentell gefundenen Werte für flüssigen Sauerstoff weisen die Zahlen, die Fleming und Dewar[5]) für Eis finden, eine große Unsicherheit auf.

Sie wurden ermittelt teils aus Kapazitätsmessungen mit 120 Ladungswechseln pro Sekunde, die durch eine Stimmgabel hervorgebracht wurden, teils mit dem Apparat von Nernst.

Die Unsicherheit der Dielektrizitätskonstanten, die von 78 bis 2,43 abnehmen, wenn die Temperatur von 0° auf − 206° sinkt, sollte durch elektrische Dispersion erklärt werden.

Abegg[6]) stellt diese Erklärung in Frage und kommt auf Grund seiner gleichfalls mit dem Apparat von Nernst ausgeführten Studien über das dielektrische Verhalten des Eises bei − 80° zu dem Schlusse, daß beim Gefrieren des

---

1) J. A. Fleming u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **60.** p. 364. 1897.

2) G. D. Liveing u. J. Dewar, Phil. Mag. **40.** p. 269. Sept. 1895.

3) F. Hasenöhrl, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. p. 137. 1899/1900.

4) J. E. H. Gordon, Phil. Trans. **170.** p. 417. 1879.

5) J. A. Fleming u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 2 u. 316. 1897; **62.** p. 250. 1898.

6) R. Abegg, Wied. Ann. **65.** p. 229. 1898.

nie absolut reinen destillierten Wassers zwischen dem reinen Eis ein Netzwerk von Kanälen sich ausbildet, das mit gesättigten Lösungen der Verunreinigungen gefüllt ist; diese Lösungen werden nicht eher fest, als bis ihre kryohydratische Temperatur erreicht ist.

Es erschien daher angezeigt, zum Studium der Dielektrizitätskonstanten des Eises einen Apparat zu verwenden, der es gestattet, elektrische Absorption bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten bequem wahrzunehmen. Ein solcher Apparat ist der von Drude[1]) angegebene.

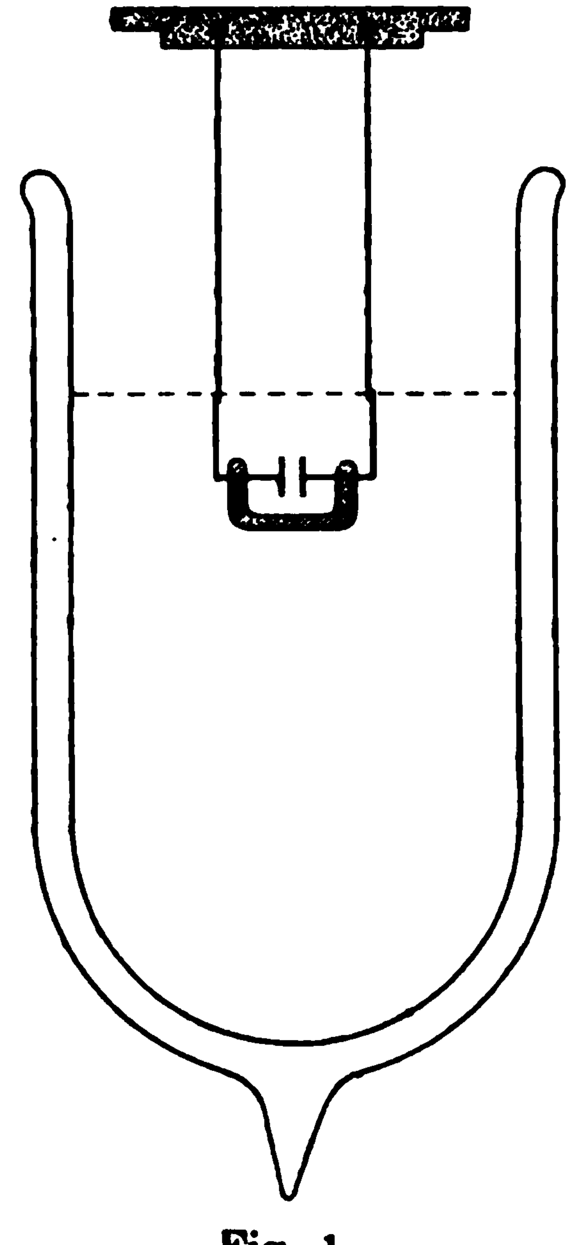


Fig. 1.

Um ihn mit flüssiger Luft beschicken zu können, mußten wir die Kapazität geeignet anordnen. Dies geschah in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise. In dem auf der Millimeterteilung des Drudeschen Apparates verschiebbaren Ebonitbrettchen, dessen senkrechter Durchschnitt durch die punktierte Fläche wiedergegeben ist, endigen die in 2 cm Abstand parallel laufenden, 1,5 mm starken Messingdrähte der Drudeschen Anordnung. An ihre Enden (in der Figur durch schwarze Punkte gekennzeichnet) löteten wir zwei senkrecht nach unten führende, 0,5 mm starke Kupferdrähte an. Diese trugen in der aus der Figur ersichtlichen Weise den kleinen Kondensator — bestehend aus zwei kreisrunden Blättchen von 0,2 mm starkem Platinblech — an zwei rechtwinklig umgebogenen, je 2 cm langen und 0,5 mm dicken Platindrähten. Die horizontalen Schenkel dieser Drähte waren in die Enden eines kleinen Bügels aus Einschmelzglas (schraffiert gezeichnet) eingeschmolzen.

---

1) P. Drude, Wied. Ann. 61. p. 470. 1897; Ann. d. Phys. 8. p. 336. 1902.

Es wurde eine Anzahl derartiger Kapazitäten hergestellt und für jede die Eichkurve mit Hilfe der von Drude angegebenen Benzol-Aceton-Mischungen bestimmt.[1]) Die folgende Tabelle enthält Näherungswerte von Plattenabstand, Plattendurchmesser und Länge der vertikalen Kupferdrähte für vier Kondensatoren, die zu Messungen verwendet wurden.

	mm	mm	mm	mm
Plattenabstand	3,1,	2,6,	1,8,	1,0
Plattendurchmesser	5,0,	5,0,	4,0,	4,0
Kupferdrähte	40,	77,	56,	37

Die Lötstelle zwischen Cu und Pt diente gleichzeitig als Marke für den Spiegel der in das unversilberte Vakuummantelgefäß eingefüllten flüssigen Luft oder der in einem Becherglase enthaltenen Eichflüssigkeit.

Die mit 200° Abkühlung verbundene thermische Kontraktion des Kondensators ist belanglos. Den hierdurch bedingten Fehler kann man nämlich schätzen nach dem Satze von Abraham[2]), daß die Eigenschwingungsperioden geometrisch ähnlicher Systeme entsprechenden Strecken proportional sind. Das Einschmelzglas hat den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie Platin, also etwa $9 . 10^{-6}$. Übertreiben wir, indem wir annehmen, das ganze Empfängersystem, nicht nur der Kondensator, nehme an der thermischen Volumenänderung teil, so ergibt sich eine geometrische Änderung des Empfängersystems und damit seiner Eigenschwingungsdauer um 0,2 Proz. Seine Eigenwellenlänge beträgt etwa 60 cm, die Änderung derselben also 1,2 mm, was einer Änderung der Ablesung von 0,6 mm entspricht. Dieser übertrieben große Wert liegt noch unter der Grenze der Genauigkeit, mit der es gelingt, den Apparat einzustellen. In Wirklichkeit wurde nie eine Verschiedenheit der Einstellungen beobachtet, wenn der Kondensator einmal von Luft der Zimmertemperatur, dann von der über flüssiger Luft stagnierenden Atmosphäre von — 180° umgeben war.

Da zu erwarten und durch Vorversuche auch bestätigt war, daß sich große Werte für die Dielektrizitätskonstante

1) Benzol thiophenfrei, Aceton aus Aceton-Natrium bisulfurosum, beides von Merck, Darmstadt.

2) M. Abraham, Wied. Ann. **66.** p. 442. 1898.

nicht ergeben würden, so begnügten wir uns mit Kondensatoren, die gestatteten, die Dielektrizitätskonstante 1 bis ungefähr 5 einzustellen. Wir eichten demgemäß mit Luft von 20°, Benzol und den ersten drei von Drude angegebenen Benzol-Aceton-Mischungen.

Die verschiedenen Kondensatoren, mit denen wir maßen, ergaben in guter Übereinstimmung *für flüssige Luft Dielektrizitätskonstanten zwischen 1,47 und 1,50.*

Genauer lassen sich die Angaben darum nicht machen, weil die gesuchten Werte an einem Ende der Eichkurve, in ihrem am stärksten gekrümmten Teile und etwa in der Mitte zwischen zwei weit entfernten Eichpunkten liegen. Der gefundene Wert steht dem von Fleming und Dewar für Sauerstoff bestimmten nahe und bestätigt die Regel von W. Schmidt[1]), daß die Elemente im allgemeinen dem Maxwellschen Gesetz folgen.

Die Temperatur der flüssigen Luft wurde dabei nach einer von uns angegebenen Methode[2]) mit Hilfe von Glasschwimmern gemessen. Das allmähliche, durch das Abdestillieren von Stickstoff bedingte Ansteigen der Temperatur konnte beschleunigt werden mit Hilfe einer am Boden des Gefäßes liegenden elektrisch heizbaren Konstantanspirale. Zwischen -192 und $-188,5^0$ wurde keine Änderung der Dielektrizitätskonstanten erwiesen.

In Fig. 2 stellt die ausgezogene Kurve eine Eichkurve dar; sie wurde aus vier Punkten gefunden, die durch Kreuze angedeutet sind. Die punktierte Linie ergibt die aus der Einstellung für flüssige Luft folgende Dielektrizitätskonstante derselben.

Die Dielektrizitätskonstante von Eis wurde bestimmt nach der von Starke[3]) für den Apparat von Nernst angegebenen Methode, die von Löwe[4]) und W. Schmidt[5]) auch an Drudes Apparat zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften von Gläsern und Kristallen benutzt worden ist.

Für einen Kondensator wird die Eichkurve bestimmt. Darauf wird ein Eisscheibchen zwischen seine Platten gelegt und nun der Kondensator mit dem Eis in die Eichflüssigkeiten

1) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **11.** p. 121. 1903.
2) U. Behn und F. Kiebitz, Ann. d. Phys. **12.** p. 421. 1903.
3) H. Starke, Wied. Ann. **60.** p. 629. 1897.
4) K. F. Löwe, Wied. Ann. **66.** p. 390 u. 582. 1898.
5) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9.** p. 919. 1902; **11.** p. 114. 1903.

mit den Dielektrizitätskonstanten ε getaucht. Die am Apparat abgelesenen Einstellungen l ergeben eine neue Kurve, die sich

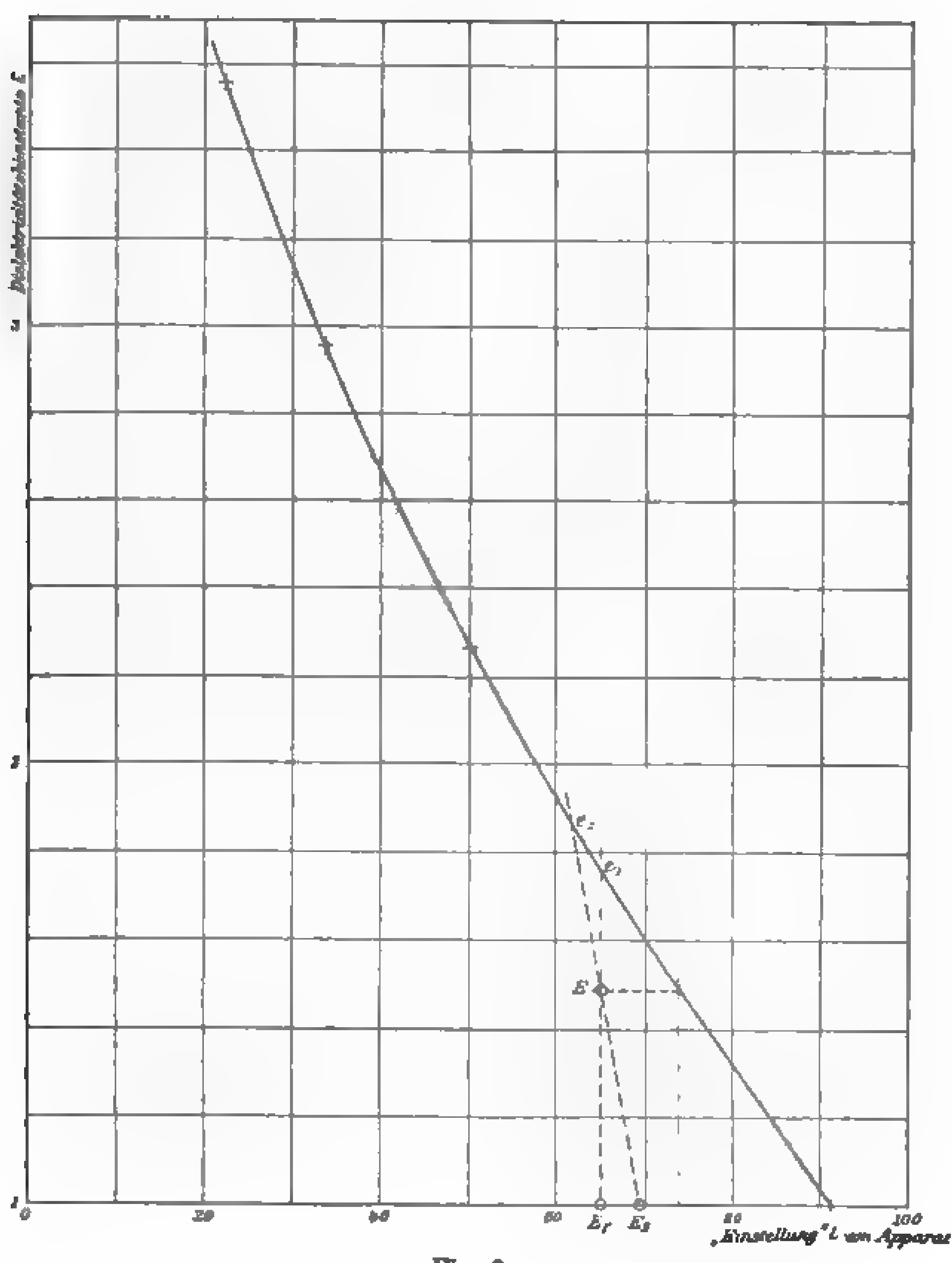


Fig. 2.

mit der ursprünglichen in dem Punkte schneidet, in dem es nichts austrägt, ob der Kondensator ganz mit Flüssigkeit von

der zugehörigen Dielektrizitätskonstanten erfüllt ist, oder zum Teil mit Eis. Dieser Punkt gibt die Dielektrizitätskonstante des Eises an.

Bei -190^0 hatten wir nur zwei Eichflüssigkeiten zur Verfügung, gasförmige und flüssige Luft, für die $\varepsilon = 1$ oder $\varepsilon = 1{,}49$ war. Aus den Einstellungen Eg und Ef (Figur 2) ergeben sich die beiden Kurvenpunkte Eg und E, die beide unterhalb der Eichkurve liegen.

Daraus ist zunächst nur zu schließen, daß die Dielektrizitätskonstante von Eis größer ist als 1,76, entsprechend dem zu Ef gehörenden Kurvenpunkt e_1, und daß sie etwa den Wert e_2 hat, insofern die gesuchte, durch Eg und E gehende Kurve in erster grober Annäherung durch die Grade $Eg\,E$ dargestellt wird.

Wir können aber noch mehr aussagen, wenn wir uns den Fall verwirklicht denken, daß unter den Eichflüssigkeiten sich eine solche mit unendlich großer Dielektrizitätskonstante befindet. Diese würde eine unendlich große Kapazität zur Folge haben, und Resonanz wäre nur möglich, wenn der Kondensator in einem Knoten der Potentialschwankung angelegt wird, also bei der Drudeschen Anordnung an der Brücke. Die Posaunenverschiebung am Apparat läßt sich soweit nicht einschieben. Die Bügellage würde einer gewissen negativen Ablesung an der Teilung entsprechen, wenn das Experiment ausführbar wäre.

In der Figur gedeutet heißt das, eine Parallele zur ε-Achse, die durch einen bestimmten endlichen Punkt der negativen l-Achse geht, ist Asymptote unserer Kurven.

Wir sehen nun, daß die gesuchte Kurve die uns bekannten Eigenschaften (durch Eg und E zu gehen und sich einer Asymptote der beschriebenen Art stetig zu nähern) nur erfüllen kann, wenn sie oberhalb von E rechts von Ee_2 verläuft. Da sie außerdem links von Ee_1 liegen muß, so schneidet sie die Eichkurve in einem zwischen e_1 und e_2 liegenden Punkte. Wir haben also in e_1 und e_2 eine untere und eine obere Grenze für die gesuchte Dielektrizitätskonstante des Eises.

Um möglichst enge derartige Grenzen e_1 und e_2 zu erhalten, ist es notwendig, die Einstellungen Eg und Ef einander möglichst zu nähern. Dieser Forderung wird um so

vollständiger genügt, je vollkommener das Eisblättchen den kleinen Kondensator erfüllt.

Es ergab sich, daß *die Dielektrizitätskonstante des Eises bei — 190° größer ist als 1,76 und kleiner als 1,88.*

Es ist von Interesse zu bemerken, daß sich aus den in der Literatur vorhandenen Angaben über die optischen Brechungsexponenten und die Dispersion für Wasser und Eis als Brechungsexponenten für unendlich große Wellenlängen Werte ergeben, die zwischen 1,32 und 1,33 liegen. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie folgt daraus eine Dielektrizitätskonstante zwischen 1,74 und 1,77.

Große Sorgfalt wurde darauf verwandt, Eisscheiben zu schleifen und zwischen die Kondensatorplatten einzuführen, die den Zwischenraum möglichst vollständig ausfüllten, ohne jedoch durch Verbiegen der Platten die Kapazität zu ändern. Ließen wir den Kondensator in Eis einfrieren, so wurde er unbrauchbar.

Es zeigte sich, daß verschieden hergestelltes Eis nicht gleiche Resultate ergab. Proben von gewöhnlichem Kunsteis ließen Absorption erkennen an einer verminderten Leuchtintensität der Zehnderschen Röhre. Auch fiel die Gerade EgE nie steil genug aus, um mit der Eichkurve zum Schnitt gebracht werden zu können.

Eis aus käuflichem destilliertem Wasser ließ keine Absorption erkennen und gab enge Grenzen für ε.

Ferner wurden Eisproben aus sehr reinem Wasser hergestellt, das wir auf folgende Weise erhielten: Es wurden 2 l käuflichen destillierten Wassers erneut destilliert. Etwa das erste Drittel des Destillates wurde fortgeschüttet, das zweite Drittel zurückbehalten und der Rest gleichfalls fortgeschüttet. Mit dem aufgefangenen Drittel wiederholten wir denselben Destillationsprozeß und behielten so etwa 200 cm³ zurück.

Aus diesem gereinigten destillierten Wasser stellten wir Eisproben dar und erhielten zunächst bei tiefen Temperaturen die gleichen Resultate wie bei dem käuflichen.

Verglichen wir nun aber die Einstellungen bei einem und demselben Eisscheibchen in einer Luftatmosphäre von — 180° und einer von — 2°, so ergab sich zwischen dem aus käuflichem und dem aus gereinigtem, destilliertem Wasser her-

gestellten Eis ein wesentlicher Unterschied, je nachdem es langsam oder schnell gefroren war.

Das Wasser wurde in Probierröhrchen zum Gefrieren gebracht, die entweder „langsam" gekühlt wurden (mit Äther, durch den ein Luftstrom geblasen wurde) oder „schnell" (durch Eintauchen in flüssige Luft oder in einen Brei aus Äther und Kohlensäureschnee). Aus dem erstarrten Eiszylinder wurden die zu untersuchenden Scheibchen geschliffen.

Es zeigte sich nun, daß schnell gefrorenes Eis zwischen -2^{0} und -180^{0} seine Dielektrizitätskonstante nicht merklich ändert, gleichgültig ob es aus käuflichem oder gereinigtem destilliertem Wasser gewonnen war.

Desgleichen ergibt langsam gefrorenes Eis keine merkliche Änderung, sofern es aus gereinigtem destilliertem Wasser erhalten war. Hingegen ergab langsam gefrorenes Eis aus käuflichem destilliertem Wasser bei -2^{0} eine erheblich größere Dielektrizitätskonstante als bei -180^{0}. Als untere Grenze fanden wir 2,2, eine obere ließ sich nicht konstruieren.

Dieses Ergebnis läßt sich auf Grund der Abeggschen Auffassung erklären. Bei langsamem Gefrieren können Spuren von gelösten Salzen Kanäle von Laugen mit tiefem Gefrierpunkt bilden, welche die Dielektrizitätskonstante des inhomogenen Stückes größer erscheinen lassen als die des reinen Eises. Bei plötzlichem Erstarren gefriert aber dasselbe Wasser homogen, und es kommt selbst dicht unter 0^{0} noch nicht zu Störungen durch ein Netzwerk von Kanälen flüssiger Salzlösungen.

Wir können nach diesen Resultaten den Satz aussprechen, daß in den Grenzen der erreichten Genauigkeit *reines Eis bis zur Temperatur der siedenden Luft kein erhebliches Absorptionsvermögen für kurze elektrische Wellen besitzt und eine wirklich konstante, der elektromagnetischen Lichttheorie nicht widersprechende Dielektrizitätskonstante.*

Für die uns zur Verfügung gestellte flüssige Luft sind wir den Höchster Farbwerken zu großem Danke verpflichtet.

Frankfurt a. M., Lab. d. Physik. Vereins, Sept. 1903.

(Eingegangen 27. September 1903.)

78. Über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes und der Dampfspannung von dem Drucke.

Von O. E. Schiötz in Christiania.

In einer Arbeit vom Februar d. J. bespricht M. Planck[1]) die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von dem Drucke in der Flüssigkeit und gibt folgende Gleichung zwischen den Druckveränderungen auf beiden Seiten einer semipermeablen Wand, welche eine Lösung von ihrem Lösungsmittel trennt:

$$v\,dp = v'\,dp'. \tag{1}$$

dp bezeichnet die Druckzunahme in der Lösung, dp' in der reinen Flüssigkeit, v die Volumenzunahme einer großen Menge der Lösung, wenn sie bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mit 1 g des Lösungsmittels verdünnt wird, v' das Volumen von 1 g hiervon.

Im Herbst 1899 gab ich in der Gesellschaft der Wissenschaften zu Christiania eine Mitteilung davon, wie sich der osmotische Druck bei dem Druck auf die Flüssigkeit verändert.[2]) Das Resultat, zu dem ich kam, führt zu einem ähnlichen Ausdruck wie der obige, nämlich

$$v_1\,dp = v'\,dp'; \tag{2}$$

hier bezeichnet jedoch v_1 das Volumen der Gewichtseinheit der Lösung, so daß diese Gleichung eine raschere Veränderlichkeit des Druckes p in der Lösung angibt.

Die Gleichung (2) läßt sich auf folgende Weise ableiten. Es wird angenommen, daß die Lösung und das Lösungsmittel dem Einfluß der Schwerkraft unterworfen sind, und daß die Dampfspannung des aufgelösten Stoffes bei der vorhandenen Temperatur unmerklich ist. Das Lösungsmittel befindet sich auf dem Boden eines geschlossenen Gefäßes, das übrigens

1) M. Planck, Zeitschr. f. phys. Chemie, 42. p. 587. 1903.

2) Übersicht über die Sitzungen der Gesellschaft der Wissenschaften im Jahre 1899. p. 22.

keinen anderen Stoff enthält. Der Raum über der Flüssigkeit wird dann mit Dampf gefüllt sein, dessen Druck abnehmen wird, je nachdem man aufwärts steigt. An der Oberfläche der Flüssigkeit ist der Druck, P_0, gleich der Spannkraft des gesättigten Dampfes bei der gegebenen Temperatur für das reine Lösungsmittel. Ist das Gefäß genügend hoch, wird man in einer bestimmten Höhe, H, über der Oberfläche der Flüssigkeit einen Druck, P_n, erhalten, welcher gleich ist dem Drucke des gesättigten Dampfes über der Lösung bei derselben Temperatur. Denken wir uns deshalb, daß wir ein Gefäß mit der Lösung in den erwähnten Dampfraum hineinbringen und es so aufstellen, daß die Oberfläche der Flüssigkeit gerade in die Höhe zu liegen kommt, wo der Druck gleich P_n ist, so wird das Gleichgewicht nicht gestört werden; es wird auf der Oberfläche der Lösung weder eine Verdampfung noch eine Kondensation stattfinden. Wird nun das Gefäß mit der Lösung verlängert, so daß sein Boden unter die Oberfläche des Lösungsmittels reicht, während die Oberfläche der Lösung unverändert in der genannten Höhe erhalten bleibt, wird das Gleichgewicht auch nicht gestört werden, wenn man den festen Boden, den wir als horizontal annehmen wollen, mit einer semipermeablen Membran vertauscht. Dies gilt, in welcher Tiefe die Membrane sich auch unter der freien Oberfläche des Lösungsmittels befinden möge; der osmotische Druck muß in jeder Stellung der Membrane so groß sein, daß er dem hydrostatischen Drucke das Gleichgewicht halten kann. Wäre nämlich dieser innerhalb der Lösung beispielsweise größer als ihn der osmotische Druck aushalten könnte, so müßte das Niveau der Flüssigkeit in dem Gefäße mit der Lösung sinken, indem ein Teil des Lösungsmittels durch die Membrane hinausgepreßt werden würde. Der Dampfdruck über der Lösung würde dadurch größer als derjenige werden, welcher der Maximalspannung der Lösung bei der gegebenen Temperatur entspricht, weshalb ein Teil Dampf sich niederschlagen müßte. Dies würde bewirken, daß das Niveau der Flüssigkeit wieder etwas gehoben würde, während die Konzentration gleichzeitig etwas verringert und die Temperatur an der Oberfläche etwas erhöht würde. Wie leicht einzusehen ist, wird wegen der Diffusion in der Lösung und der Wärme-

leitung niemals Ruhe in dem betrachteten System eintreten können, wenn es sich selbst überlassen bleibt. Es muß eine Zirkulation des Lösungsmittels stetig durch Verdampfung von dessen Oberfläche durch einen Niederschlag auf der Oberfläche der Lösung und dann durch eine Rückbewegung durch die Lösung und die semipermeable Membrane erfolgen. Diese Zirkulation wird von einer Überführung von Wärme von der Oberfläche des Lösungsmittels zur Oberfläche der Lösung begleitet sein. Wenn der Zustand stationär geworden ist, wird jedoch die Lösung in der Oberfläche etwas wärmer sein als das Lösungsmittel, weshalb die erwähnte Wärmeüberführung gegen den zweiten Hauptsatz in der mechanischen Wärmetheorie streiten wird.

Auf ähnliche Weise wird man einsehen können, daß der hydrostatische Druck drinnen in der Lösung bei der Membrane auch nicht geringer sein kann, als notwendig, um dem osmotischen Drucke das Gleichgewicht zu halten.

Wir kommen demnach zu dem Resultat, daß das Gleichgewicht nicht gestört wird, wenn der Boden des Gefäßes mit der Lösung mit einer semipermeablen Membrane vertauscht wird, falls die Oberfläche der Lösung in der Höhe gehalten wird, wo der Dampfdruck gleich ist der Maximalspannung der Lösung.

Befindet sich die semipermeable Membrane in einer Tiefe h unter der Oberfläche des Lösungsmittels und nennt man das spezifische Gewicht der Lösung und reinen Flüssigkeit bzw. s_1 und s_0, so ist der Druck unmittelbar innerhalb der Membane

$$p = P_n + s_1 (H + h)$$

und unmittelbar außerhalb:

$$p' = P_0 + s_0 h, \tag{3}$$

wenn man voraussetzt, daß die Flüssigkeiten imkompressibel sind.

Bezeichnet man den osmotischen Druck mit π, so ist:

$$p = \pi + p',$$

wovon

$$\pi = s_1 H + (s_1 - s_0) h + P_n - P_0. \tag{4}$$

Wird die Membrane dh verschoben, während die freie Oberfläche der Lösung unverändert in demselben Niveau gehalten wird, werden die Drucke auf beiden Seiten der Membrane auf folgende Weise verändert werden:

(5)
$$\begin{cases} dp = s_1\, dh, \\ dp' = s_0\, dh; \end{cases}$$

hieraus folgt:

(5a)
$$s_0\, dp = s_1\, dp',$$

oder, wenn die spezifischen Volumen v_1 und v' eingeführt werden:

$$v_1\, dp = v'\, dp',$$

so wie oben angegeben.

Für den osmotischen Druck erhält man auf ähnliche Weise aus Gleichung (4) und (5):

$$d\pi = \frac{s_1 - s_0}{s_0}\, dp' = \frac{v' - v_1}{v_1}\, dp'.$$

Planck leitet Gleichung (1) mittels der mechanischen Wärmetheorie ab, indem er gleich Null setzt die Variation der äußeren Arbeit, welche von einem System ausgeführt wird, das von einem Lösungsmittel und einer Lösung gebildet wird, wenn beide Flüssigkeiten durch eine semipermeable Membrane getrennt werden, und die Temperatur und der Druck konstant gehalten werden. Bei Bestimmung der äußeren Arbeit wird jedoch nur diejenige Arbeit, $p\, dv + p'\, dv'$, berücksichtigt, welche von den Drucken p und p' auf die freien Oberflächen bedingt wird. In der semipermeablen Membrane auf der Grenze zwischen den beiden Flüssigkeiten wird der Druck einer raschen Veränderung unterworfen, so daß die Drucke auf beiden Seiten derselben einen endlichen Unterschied, gleich dem osmotischen Drucke erhalten. Da die Lösung eine homogene Flüssigkeit ist sowie das Lösungsmittel, kann man sich diesen Druckunterschied nur durch die Annahme erklären, daß die Lösung eine Kraftwirkung auf das Lösungsmittel in der Membrane ausübt. Diese wird dann den Druck vermehren, wenn man sich durch die Membrane bewegt, ungefähr so, wie die Schwerkraft den Druck vergrößert, wenn man in eine schwere Flüssigkeit hinuntersteigt. Und gleichwie man bei der Bestimmung derjenigen Arbeit, welche ausgeführt wird, wenn eine schwere Flüssigkeit verschoben wird, außer den Druckkräften an der Oberfläche auch die Schwerkraft berücksichtigen muß, so muß man in dem vorliegenden Falle zu der oben angegebenen

Druckarbeit noch die Arbeit der Kraftwirkung in der Membrane hinzufügen.

Wenn das System in Ruhe ist bei konstanter Temperatur unter dem Einflusse der Drucke auf die Oberfläche und des osmotischen Druckes — die Membrane als fest vorausgesetzt — muß folglich die Gesamtarbeit A bei einer kleinen Verschiebung gleich sein,

$$p\,dv + da + p'\,dv' = A,$$

wo da die Arbeit in der Membrane vorstellt. Der Ausdruck auf der linken Seite muß also zu variieren sein, wenn man die Verbindung zwischen den Druckveränderungen dp und dp' finden will; die Variation von da kann jedoch nicht gleich Null sein, da der osmotische Druck sich mit dem Drucke ändert, weshalb sich auch die Arbeit in der Membrane mit diesem verändern muß. Da man das Gesetz für diese Kraftwirkung nicht kennt, läßt sich diese Arbeit nicht direkt berechnen.

Da der Druck innerhalb der Lösung bei der semipermeablen Membrane rascher wächst, als der Druck außerhalb in dem Lösungsmittel, muß die Dampfspannung der Lösung, wie wir weiter unten sehen werden, von demjenigen Drucke abhängen, welchen eine Gasmasse auf die Flüssigkeit ausübt.

Wir wollen annehmen, man hat ein genügend hohes, geschlossenes Gefäß, das einen Teil eines Lösungsmittels enthält; in diesem steht ein offenes zylindrisches Gefäß mit einer Lösung, welche von dem Lösungsmittel durch eine horizontale semipermeable Membrane getrennt ist. Die Flüssigkeiten sind dem Einfluß der Schwerkraft unterworfen, und die Lösung steht in ihrem Gefäß so hoch, daß Gleichgewicht hergestellt ist, woraus folgt, daß der Dampfdruck in dem Niveau der Oberfläche gleich ist der Dampfspannung der Lösung bei der vorhandenen Temperatur. In dem Raume über der Flüssigkeit soll sich jedoch außer Dampf auch ein Gas befinden, mit dessen Hilfe der Druck verändert werden kann.

Benutzt man dieselben Bezeichnungen wie früher und nennt man den Druck des Gases in der Oberfläche der Lösung und der reinen Flüssigkeit bzw. q_n und q_0, so hat man für die Drucke auf beiden Seiten der Membrane:

$$(6)\qquad \begin{cases} p = P_n + q_n + s_1(H + h), \\ p' = P_0 + q_0 + s_0 h. \end{cases}$$

Wird nun der Gasdruck verändert, so daß der Druck auf die Oberfläche des Lösungsmittels mit $d q_0$ wächst, so wird der Druck auf die Oberfläche der Lösung nur mit $d q_n$ wachsen, wo $d q_n < d q_0$. Nach dem vorhergehenden soll jedoch p rascher wachsen als p'. Bei einer Veränderung des Gasdruckes wird demnach Gleichgewicht nicht eintreten können, ohne daß gleichzeitig das Niveau der Lösung verändert wird. In der neuen Gleichgewichtsstellung, welche auf diese Weise erreicht wird, muß die Dampfspannung der Lösung noch immer demjenigen Dampfdrucke gleich sein, welcher in dem Raume über dem Lösungsmittel in demselben Niveau stattfindet, wie die Oberfläche der Lösung. Dies würde natürlich nicht der Fall sein, wenn die Dampfspannung der Lösung unverändert bliebe. Diese muß also von dem Gasdrucke abhängen; ist aber dies der Fall, so muß dasselbe auch von der Dampfspannung des reinen Lösungsmittels gelten.

Laut Gleichung (6) erhält man dann:

$$\text{(7)} \qquad \begin{cases} dp = dP_n + dq_n + s_1\, dH, \\ dp' = dP_0 + dq_0, \end{cases}$$

wo nach Gleichung (5a) $s_0\, dp = s_1\, dp'$.

Bezeichnet man das spezifische Gewicht des Gases und des Dampfes bei der vorhandenen Temperatur und dem Drucke k bzw. mit ε und σ, so ist

$$\text{(8)} \qquad \begin{cases} P_n = P_0\, e^{-\frac{\sigma}{k} H}, \\ q_n = q_0\, e^{-\frac{\varepsilon}{k} H}. \end{cases}$$

Aus der ersten dieser Gleichungen erhält man:

$$\text{(9)} \qquad \frac{d \lg x}{d q_0} = \frac{\sigma}{k} \frac{dH}{d q_0},$$

wenn $x = (P_0 / P_n)$.

Berücksichtigt man nur Größen 1. Grades bezüglich der kleinen Größen σ und ε, so kann man in obiger Gleichung in dem Ausdrucke für $dH / d q_0$ Glieder derselben Ordnung wie σ und ε außer Betracht lassen. Aus den Gleichungen (7) und (8) erhält man nun:

$$\left(s_1 - \frac{\sigma}{k} P_n - \frac{\varepsilon}{k} q_n\right) dH = \left(\frac{s_1}{s_0} - \frac{q_n}{q_0}\right) d q_0 - \left(\frac{P_n}{P_0} - \frac{s_1}{s_0}\right) d P_0;$$

in der Gleichung (9) kann man demnach setzen:

$$\frac{dH}{dq_0} = \frac{1}{s_1}\left(\frac{s_1}{s_0} - \frac{q_n}{q_0}\right) = \frac{1}{s_1}\left(\frac{s_1}{s_0} - x^{-\frac{s}{\sigma}}\right);$$

solange die Flüssigkeit weit von der kritischen Temperatur entfernt ist, ist nämlich, wie wir später sehen werden, $d P_0 / d q_0$ von derselben Ordnung wie σ.

Wird dies in die Gleichung (9) hineingesetzt, erhält man durch Integration

$$\text{(10)} \qquad \frac{s_1}{s_0}\left(\frac{P_0'}{P_n'}\right)^{\frac{s}{\sigma}} - 1 = \left(\frac{s_1}{s_0}\left(\frac{P_0}{P_n}\right)^{\frac{s}{\sigma}} - 1\right) e^{\frac{s}{s_0}\frac{q_0}{k}}.$$

Hier bezeichnen P_n und P_0 die Dampfspannung der Lösung und der reinen Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur und einem Gasdrucke gleich Null, P_n' und P_0' die entsprechenden Dampfspannungen unter den Gasdrucken q_n und q_0. Man hat deshalb

$$\left(\frac{P_0'}{P_n'}\right)^{\frac{s}{\sigma}} = \frac{q_0}{q_n}.$$

Wird dies in die Gleichung (10) eingeführt, und setzt man

$$P_0 = P_0' - (P_0' - P_0) = P_0'(1 - \eta_0)$$

und

$$P_n = P_n' - (P_n' - P_n) = P_n'(1 - \eta_n),$$

erhält man mit denselben Annäherungen wie früher:

$$\eta_0 - \eta_n = \frac{\sigma}{s_0}\frac{q_0}{k} - \frac{\sigma}{s_1}\frac{q_n}{k}$$

oder

$$\text{(11)} \qquad \frac{P_0' - P_0}{P_0'} - \frac{\sigma}{s_0}\frac{q_0}{k} = \frac{P_n' - P_n}{P_n'} - \frac{\sigma}{s_1}\frac{q_n}{k}.$$

Der Ausdruck auf der linken Seite, welcher dem reinen Lösungsmittel entspricht, verändert sich bei konstanter Temperatur nur mit dem Gasdrucke q_0. Man kann demnach setzen:

$$\frac{P_0' - P_0}{P_0'} - \frac{\sigma}{s_0}\frac{q_0}{k} = f(q_0) = f\left(q_n e^{\frac{s}{k}H}\right).$$

Für ein und dieselbe Lösung muß nun der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (11) auf dieselbe Weise von dem auf der Flüssigkeit ruhenden Gasdrucke q_n abhängen, wie

die linke Seite von dem entsprechenden Gasdrucke q_0 abhängt; man muß deshalb haben:

$$\frac{P_n' - P_n}{P_n'} - \frac{\sigma}{s_1}\frac{q_n}{k} = f(q_n),$$

wo die Funktion f dieselbe wie oben ist.

Diese Gleichungen können nicht miteinander in Übereinstimmung gebracht werden, ohne daß:

$$f(q) = \text{konst.} = 0.$$

Gleichung (11) teilt sich also in folgende zwei Gleichungen

$$(12) \qquad \begin{cases} \dfrac{P_0' - P_0}{P_0'} = \dfrac{\sigma}{s_0} \cdot \dfrac{q_0}{k} = \dfrac{v_0}{V_0} \cdot \dfrac{q_0}{P_0} \\ \text{und} \\ \dfrac{P_n' - P_n}{P_n'} = \dfrac{\sigma}{s_1} \cdot \dfrac{q_n}{k} = \dfrac{v_1}{V_1} \cdot \dfrac{q_n}{P_n}, \end{cases}$$

indem man die spezifischen Volumen der Flüssigkeiten und des Dampfes einführt. Mit derselben Genauigkeit, wie früher angegeben, kann man schließlich setzen für eine reine Flüssigkeit

$$(13) \qquad P_0' - P_0 = \frac{v_0}{V_0} q,$$

und für eine Lösung

$$P_n' - P_n = \frac{v_1}{V_n} q.$$

Die erste dieser Gleichungen entspricht ganz der von Poynting früher gefundenen:

$$\frac{dP}{dq} = \frac{v}{V}.$$

Für eine reine Flüssigkeit kann man leicht eine genauere Gleichung als (13) finden, wenn man die Flüssigkeit einen umkehrbaren Kreisprozeß bei konstanter Temperatur durchmachen läßt; man findet:

$$(P_0' - P_0)\left(V_0 - \frac{v_0 + v_q}{2}\right) = \frac{v_0 + v_q}{2} q,$$

wo v_0 und v_q die spezifischen Volumen der Flüssigkeit bei den Drucken P_0 und $P_0' + q$ sind.

(Eingegangen 28. September 1903.)

79. Über Unregelmäßigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluß auf Entropie und Zustandsgleichung.

Von **Marian v. Smoluchowski** in Lemberg.

---

§ 1. Während in der Gastheorie den Abweichungen der einzelnen Molekulargeschwindigkeiten von dem Mittelwerte durch Berücksichtigung des Verteilungsgesetzes Rechnung getragen wird, setzt man in bezug auf örtliche Verteilung der Moleküle meistens Gleichförmigkeit voraus und unterschätzt dabei, wie mir scheint, mitunter den Einfluß der Ungleichmäßigkeiten in der örtlichen Anordnung. Zur näheren Untersuchung dieses Umstandes möchte ich im folgenden einige Anregung bringen.

Gehen wir von dem einfachsten Beispiele aus: Vorausgesetzt sei ein ideales Gas, also mit Molekülen, deren Wirkungssphäre im Vergleich zum mittleren Abstand verschwindend klein ist. Von dessen Volumen V denken wir uns einen Teil v ausgeschieden und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß von den N Molekülen des Gases gerade die Anzahl n sich in v befindet. Da der Ort jedes Moleküls ein von den übrigen unabhängiges Ereignis darstellt, dessen Wahrscheinlichkeit v/V beträgt, so ist die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit bestimmter n Moleküle in v, bestimmter $(N-n)$ in $(V-v)$ gegeben durch:

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}.$$

Weil uns aber die Individualität der n Moleküle gleichgültig ist, haben wir diesen Ausdruck noch mit der Anzahl der Kombinationen von N Elementen zur n^{ten} Klasse zu multiplizieren, das ist mit

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}.$$

Für große Anzahlen der Moleküle kann man die Faktoriellen angenähert entwickeln gemäß:

$$n! = \sqrt{2\, n\, \pi}\left(\frac{n}{e}\right)^n$$

und erhält, wenn gleichzeitig v als kleiner Teil von V vorausgesetzt wird, als Wahrscheinlichkeitsquotient:

$$(1) \qquad W = \frac{N!}{n!\, \overline{N - n}!}\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V - v}{V}\right)^{N - n} = \left(\frac{\nu}{n}\right)^n \frac{e^{n - \nu}}{\sqrt{2\, n\, \pi}},$$

wo $\nu = N v / V$ die normale, d. i. bei gleichmäßiger Verteilung auf das Volumen v entfallende Anzahl bedeutet.

Wenn sich der Zustand nur wenig vom normalen entfernt, kann man $n = \nu(1 + \delta)$ setzen und log W nach Potenzen von δ entwickeln, was bei Voraussetzung, daß die Verdichtung δ zwar klein, aber immer noch groß sei im Verhältnis zum Werte $1/\nu$, als Wahrscheinlichkeit einer Verdichtung zwischen δ und $\delta + d\,\delta$ ergibt:

$$(2) \qquad W(\delta, \delta + d\,\delta) = \sqrt{\frac{\nu}{2\,\pi}}\, e^{-\frac{\nu\,\delta^2}{2}}\, d\,\delta.$$

Letztere Beschränkung ist bei einigermaßen großen Zahlen für ν ganz bedeutungslos; sonst wäre der letztere Ausdruck noch durch $\sqrt{1 + \delta}$ zu dividieren. Die Summierung über alle möglichen Werte der Abweichung, d. i. das Integral von (2) zwischen $-\infty$ und $+\infty$ ergibt natürlich: Eins.

Die durchschnittliche positive oder negative prozentuelle Abweichung von der normalen Dichte beträgt:

$$(3) \qquad \sqrt{\frac{\nu}{2\,\pi}} \int\limits_0^\infty \delta\, e^{-\nu \frac{\delta^2}{2}}\, d\,\delta = \frac{1}{\sqrt{2\,\nu\,\pi}}.$$

Um eine Vorstellung von den tatsächlichen Verhältnissen zu gewinnen, nehmen wir mit O. E. Meyer die Anzahl der Moleküle für einen Kubikcentimeter Gas zu $\nu = 6 \,.\, 10^{19}$ an; dann wird die durchschnittliche Abweichung für 1 cm^3 nur $\frac{1}{2}\, 10^{-10}$ der normalen Dichte betragen. Aber schon für mikroskopisch kleine Dimensionen wird sie merklich werden; das in einem Würfel von der kleinsten mikroskopisch auflösbaren Größe $[0.2\,\mu]^3$ befindliche Gas, welches immerhin noch $5 \,.\, 10^5$ Mole-

küle enthält, muß schon Dichtigkeitsabweichungen von einem halben Promille aufweisen; und sie werden natürlich um so größer werden, je kleiner der betrachtete Raum v ist.

Mittels direkter optischer Interferenzmethoden ließe sich diese „schwarmartige Anordnung“ allerdings kaum nachweisen, denn die optische Länge eines Strahlenbündels von jenem Querschnitt würde selbst bei Durchlaufen der mittleren Höhe der Erdatmosphäre nur um einen geringen, dazu ungemein rasch wechselnden, Bruchteil einer Wellenlänge geändert werden.

§ 2. Bemerkenswert ist auch der Fall, daß der betrachtete Raum v so klein angenommen wird, daß man n nicht mehr als große Zahl ansehen darf (wohl aber N und $N - n$); dann muß man die Faktorielle $n!$ im Ausdruck (1) behalten und erhält so als Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von n Molekülen innerhalb v:

$$\frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}.$$

Die Wahrscheinlichkeiten des Vorkommens von keinem, einem, zwei, drei etc. Molekülen sind also:

$$e^{-\nu}, \quad \nu e^{-\nu}, \quad \frac{\nu^2 e^{-\nu}}{2!}, \quad \frac{\nu^3 e^{-\nu}}{3!} \text{ etc.}, \tag{4}$$

deren Summe natürlich gleich Eins ist. Ist z. B. der Raum v so klein, daß ihm durchschnittlich nur ein Molekül zufällt, so ist die Wahrscheinlichkeit für Null und Eins gleich groß, nämlich $1/e$, aber natürlich können darin auch noch mehr Moleküle vorkommen.

Für noch kleinere Räume (also kleinere ν) nähert sich die Wahrscheinlichkeit, daß daselbst *nur* ein Molekül vorkommt dem Werte ν, d. i. der Wahrscheinlichkeit, daß *irgend ein* Molekül vorkommt, bleibt aber davon um Glieder höherer Ordnung verschieden.

Beiläufig sei noch erwähnt: Hat der Raum die Gestalt einer um ein Molekül als Mittelpunkt gelegten Kugel r, so ist der zweite jener Ausdrücke (4) zugleich die Wahrscheinlichkeit, daß außerdem noch ein zweites Molekül gleichzeitig darin vorhanden ist, also daß Konstellationen von zwei Molekülen vorkommen, welche einen kleineren Abstand haben als r. Daraus

kann man die Anzahl von Molekülpaaren erhalten, welche sich in einem Abstande zwischen r und $r + dr$ befinden, nämlich:

$$(5)\quad \tfrac{1}{2} N \frac{d(\nu e^{-\nu})}{d\nu} \frac{d\nu}{dr} dr = 2\pi r^2 \frac{N^2}{V}\left[1 - \frac{4\pi r^3 N}{3V}\right] e^{\frac{-4\pi r^3 N}{3V}} dr.$$

§ 3. Von einigem Interesse ist die Modifikation des üblichen Entropiebegriffes, welche durch die hier besprochene molekulare Struktur des Gases bedingt wird. Würden wir die „makroskopische" Entropieformel $S = R \log T^{3/2} - R \log \varrho$ (pro Masseneinheit) dazu benutzen, um die Gesamtentropie der Masseneinheit aus den Entropien der einzelnen Volumenteile zu berechnen (deren Größe wir zu $v = \nu V/N$ voraussetzen), so müßten wir berücksichtigen, daß die relative Anzahl solcher Volumenteile, wo die Dichte ϱ im Verhältnis $1 + \delta$ vergrößert oder verkleinert ist, durch Formel (1) bestimmt ist, somit:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} (1+\delta)\left[R \log T^{3/2} - R \log \varrho_0 - R \log(1+\delta)\right] \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{\frac{-\nu\delta^2}{2}} d\delta$$

$$= S_0 - R \int (1+\delta)\log(1+\delta) \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{\frac{-\nu\delta^2}{2}} d\delta,$$

somit angenähert:

$$= S_0 - R\left[\frac{1}{2\nu} + \frac{1}{4\nu^2} + \ldots\right],$$

worin S_0 die normale Entropie bedeutet.

Die „mikroskopische" Entropie der einzelnen Volumenteile ist also bald größer, bald kleiner als der Normalwert bei gleichmäßiger Dichteverteilung; der Mittelwert aber ist kleiner und dabei wesentlich abhängig von der Größe der zur Summierung verwendeten Volumenteile (welche für die Molekülzahl ν maßgebend ist).

§ 4. Vergleichen wir hiermit die Boltzmannsche kinetische Definition der Entropie. Ihr zufolge bedeutet den negativen Wert derselben die Funktion $H = \int f \log f\, du\, dv\, dw$, wo f die Anzahl der Moleküle ist, welche die Geschwindigkeiten u, v, w besitzen.[1] Wird dieser Ausdruck nach Boltzmanns

1) Z. B. Gastheorie 1. p. 38. 59. Bei zusammengesetzten Molekülen kommen auch noch die Lage der Bestandteile und die betreffenden Momente in Betracht. 2. p. 218.

Vorgang für ein größeres Volumen, ohne Rücksicht auf die Veränderlichkeit der Dichte innerhalb der Volumenteile gebildet, somit

$$f = N\sqrt{\left(\frac{h\,m}{\pi}\right)^3} e^{-h m c^2}$$

gesetzt, so erhält man die „makroskopische" Entropie; wird jedoch in f die örtliche Variabilität der Dichte berücksichtigt, so muß man setzen:

$$H' = \sum \Delta x \Delta y \Delta z \int f \log f \, du \, dv \, dw, \tag{7}$$

worin N durch $\nu(1 + \delta)$ zu ersetzen ist, und wobei sich die Summation über sämtliche Raumteile erstreckt. Anstatt diese Operation auszuführen, kann man auch mit dem Wahrscheinlichkeitsfaktor (2) multiplizieren und integrieren, was zu demselben Resultate führt wie (6), nur daß natürlich H an Stelle von $-S$ kommt.

Auch folgende Erwägung führt zu demselben Schlusse:

Die H-Funktion wurde von Boltzmann als Logarithmus der Wahrscheinlichkeit der betreffenden Geschwindigkeitskonstellation erklärt.[1]) Die H'-Funktion hingegen könnte man — mit einer geringen Modifikation — auffassen als Logarithmus der Wahrscheinlichkeit gleichzeitiger Geschwindigkeits- und Dichtigkeitsverteilung. Dieser ist gleich der Summe der Logarithmen dieser zwei Wahrscheinlichkeitsquotienten, und bezüglich der Dichtigkeit läßt sich dann eine ganz analoge Betrachtung anstellen, wie betreffs der Geschwindigkeit (l. c.), welche ebenfalls zu dem Zusatzglied in Formel (6) führt.

§ 5. Die H'-Funktion erreicht also nicht den Minimalwert, welcher einer gleichförmigen Verteilung und der entsprechenden H-Funktion entspricht.

Die Bedeutung dieser „mikroskopischen" Entropiefunktion liegt nun darin, daß das Gas tatsächlich „von selbst" eine Arbeit $T[S_0 - S]$ leisten würde, falls man in einer Maschine die einzelnen Volumenteile (von der Größe v) bis zu gleichförmiger Dichte expandieren bez. komprimieren lassen könnte. Ein ähnliches Vergehen gegen den zweiten Hauptsatz würde ein Maxwellscher Dämon begehen, welcher aber in unserem

1) Z. B. Gastheorie 1. p. 39.

Falle nicht auf Geschwindigkeit, sondern auf Dichtigkeit der Molekülschwärme zu achten hätte. Statt dessen könnte man, wie einst einer meiner Freunde bemerkte, auch ein ideales einseitig wirkendes Ventil verwenden, und wie oben gezeigt wurde, brauchte dasselbe nicht einmal so außerordentlich klein zu sein, um merkliche Dichtigkeitsänderungen zu erzeugen. Allerdings würden zu dessen Wirkung außerdem auch noch die hier nicht näher berührten Geschwindigkeitsunterschiede und zeitliche Unregelmäßigkeiten beitragen.

Diese Überlegungen führen offenbar den Gedanken näher aus, daß der zweite Hauptsatz nur in bezug auf die Unvollkommenheit unserer technischen Mittel definiert ist, ein Gedanke, der übrigens nicht der mechanistischen Theorie eigentümlich ist, sondern ebensowohl bei der Entropie der Strahlungserscheinungen auftritt. Sie haben somit nur gewissermaßen theoretische Bedeutung, als kleiner Beitrag zu Boltzmanns Interpretation der Entropie als eines Wahrscheinlichkeitsbegriffes; im folgenden möchte ich aber zeigen, daß die besprochenen Dichtigkeitsunterschiede in anderer Hinsicht auch, wie ich glaube, einen greifbaren Einfluß haben, nämlich in bezug auf die Zustandsgleichung.

§ 6. Solange wir bei der bisherigen Voraussetzung von verschwindend kleinen Punktmolekülen bleiben, ist natürlich der mittlere Druck gleich jenem wie er bei vollkommen gleichmäßiger Verteilung ausgeübt würde, was auch unmittelbar aus der Virialgleichung folgt, da dann das innere Virial verschwindet.

Die Sache ändert sich jedoch, wenn wir die Moleküle als Kraftzentra auffassen, da dann die Berechnung des inneren Virials die Kenntnis der durchschnittlichen Molekülverteilung (in der Umgebung jedes Moleküls) voraussetzt und im allgemeinen von dieser abhängig ist — weshalb ich auch z. B. die auf Voraussetzung gleichmäßiger Massenverteilung beruhende Weinsteinsche Methode der Virialberechnung[1]) für unrichtig halte.

Zum Zwecke möglichster Allgemeinheit schließen wir uns der Maxwellschen Behandlungsweise des Verteilungsproblems

---

1) Kinetik und Thermodynamik 1. p. 53.

an, indem wir das Gas als ein allgemeines, durch die $\mu = 3N$ rechtwinkligen Koordinaten der N Moleküle und durch die entsprechenden Geschwindigkeiten definiertes mechanisches System auffassen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß dann — ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeiten — die Koordinaten innerhalb des Bereiches $p_1 + dp_1 p_2 + dp_2 \ldots p_\mu + dp_\mu$ liegen, ist proportional dem Ausdrucke[1]):

$$P \sim (E - U)^{\frac{\mu}{2} - 1} dp_1 dp_2 \ldots dp_\mu ,$$

wo E die unveränderliche Totalenergie, U die der betreffenden Konstellation zukommende potentielle Energie bedeutet. Da das Produkt je dreier Differentiale mit dem Volumenelement $d\omega$, welches dem betreffenden Moleküle als Aufenthaltsort zugewiesen ist, identisch ist, so können wir hierfür auch schreiben:

$$(8) \qquad P \sim (E - U)^{\frac{3N}{2} - 1} d\omega_1 d\omega_2 \ldots d\omega_N .$$

Der Proportionalitätsfaktor kann aus der Gesamtsumme bestimmt werden.

Nebstbei bemerkt, kann man daraus natürlich sofort wieder Formel (1) gewinnen, indem man $U = 0$ setzt, die ersten n Differentiale über den Raum v, die übrigen über $V - v$ integriert und die Anzahl der Kombinationen berücksichtigt.

Sobald die potentielle Energie U klein ist gegenüber E, geht diese Formel bekanntlich[2]) in den berühmten Boltzmannschen $e^{-h\chi}$-Satz über, welcher von seinem Urheber für den Fall bewiesen wurde, daß die Zahl der momentan in Wechselwirkung stehenden Moleküle klein ist gegenüber der Gesamtzahl, also daß der mittlere Abstand groß ist gegenüber der Wirkungssphäre.[3]) Diese Voraussetzung, welche das Unabhängigkeitsgesetz der Wahrscheinlichkeitsrechnung anzuwenden gestattet, ist mit der eben erwähnten ziemlich gleichbedeutend.

---

1) L. Boltzmann, Gasth. 2. p. 99 (mit dN_2 bezeichnet); Lord Rayleigh, Phil. Mag. 49. p. 112. 1900; J. C. Maxwell, Papers 2. p. 713. 1879.

2) J. C. Maxwell, l. c.; Lord Rayleigh, Phil. Mag. 49. p. 115. 1900.

3) L. Boltzmann, Gasth. 2. p. 106.

Im Gegenfalle wären diese Sätze im allgemeinen nicht identisch; man könnte zwar aus Maxwells Satz eine Exponentialformel erhalten, jedoch von komplizierterer Art: Nennt man φ_m das Potential des ersten Moleküls in bezug auf die $(m-1)$ vorausgehenden,

$$U_m = \sum_{k=1}^{m} \varphi_k$$

das Gesamtpotential der Konfiguration jener m Moleküle, so erhält man durch sukzessive Zerlegung nach Art:

$$\left\{\begin{aligned} (E - U_m)^{\frac{3N}{2}} &= (E - U_{m-1})^{\frac{3N}{2}} \left(1 - \frac{\varphi_m}{E - U_{m-1}}\right)^{\frac{3N}{2}} \\ &= (E - U_{m-1})^{\frac{3N}{2}} e^{-h_m \varphi_m} \end{aligned}\right.$$

den Ausdruck:

$$P \sim e^{-(h_1 \varphi_1 + h_2 \varphi_2 + \dots h_N \varphi_N)} d\omega_1 \, d\omega_2 \dots d\omega_N, \tag{9}$$

worin die Koeffizienten

$$h_m = \frac{3N}{2(E - U_{m-1})} \text{ von } \frac{3N}{2E} \text{ bis } \frac{3N}{2(E-U)}$$

zunehmen; nur wenn sämtliche h gleich sind, also wenn U im Vergleich zu E verschwindet, geht der Exponent in hU über, d. i. es resultiert der erwähnte Boltzmannsche Satz.

§ 7. Kehren wir nunmehr zum Virialsatze zurück. Der mittlere Wert des inneren Virials wird demnach erhalten, indem man nach Berechnung des Virials $Q = \Sigma r F(r)$ und des Potentials U als Funktionen der Koordination der N Moleküle den über den betreffenden Raum zu erstreckenden Integralausdruck bildet:

$$\overline{Q} = \frac{\int Q (E - U)^{\frac{3N}{2} - 1} d\omega_1 \, d\omega_2 \dots d\omega_N}{\int (E - U)^{\frac{3N}{2} - 1} d\omega_1 \, d\omega_2 \dots d\omega_N}. \tag{10}$$

Verhältnismäßig leicht ist die Durchführung der Rechnung in dem erwähnten Spezialfalle einer relativ kleinen Wirkungssphäre (vom Radius σ) der Moleküle, indem der dann an Stelle von

$$(E - U)^{\frac{3N}{2} - 1}$$

kommende Ausdruck e^{-hU} in $e^{-hU_{m-1}} e^{-h\varphi_m}$ etc. zerlegt und nach den $d\omega$ integriert wird, wobei zu beachten ist, daß auch Q sich additiv zusammensetzt aus dem Virial ψ_N des N^{ten} Moleküls in bezug auf die anderen, und dem Virial Q_{N-1} der übrigen $N-1$ Moleküle untereinander, ferner dass Virial und Potential nur innerhalb der Wirkungssphären σ von Null verschieden sind.

Mit Rücksicht darauf, daß:

$$(11)\quad \int e^{-h\varphi_m}\, d\omega_m = V - (m-1)\left[\frac{4\pi\sigma^3}{3} - \int_0^\sigma e^{-h\varphi_m} 4\pi r^2 dr\right]$$

erhält man so, mit Benutzung der Abkürzungen

$$\frac{4\pi\sigma^3}{3} - 4\pi\int_0^\sigma e^{-h\varphi} r^2 dr = \alpha \qquad 4\pi\int_0^\sigma F(r)\, e^{-h\varphi} r^3 dr = \beta$$

durch sukzessives Integrieren:

$$\int Q_N e^{-hU_N} d\omega_N = e^{-hU_{N-1}}\left\{Q_{N-1}[V-(N-1)\alpha] + (N-1)\beta\right\}$$

$$\begin{aligned}\int Q_N e^{-hU_N} d\omega_N\, d\omega_{N-1} = e^{-hU_{N-2}}\{&Q_{N-2}[V-(N-1)\alpha][V-(N-2)\alpha] \\ &+ (N-2)[V-(N-1)\alpha]\beta + (N-1)[V-(N-2)\alpha]\beta\}\end{aligned}$$

etc. und nach analoger Berechnung des Nenners:

$$(12)\quad \begin{cases} \overline{Q} = \beta\left\{\dfrac{N-1}{V-(N-1)\alpha} + \dfrac{N-2}{V-(N-2)\alpha} + \dfrac{N-3}{V-(N-3)\alpha} + \cdots \dfrac{1}{V-\alpha}\right\} \\ \quad = \dfrac{\beta}{V}\left\{\dfrac{N^2}{2} + \dfrac{N^3}{3}\dfrac{\alpha}{V} + \dfrac{N^4}{4}\dfrac{\alpha^2}{V^2} + \cdots\right\}, \end{cases}$$

welche Formel bei der hier vorausgesetzten Beschränkung auf eine kleine Wirkungssphäre bez. ein verdünntes Gas durch Vernachlässigung der höheren Glieder mit der von Boltzmann abgeleiteten und auch von Reinganum benutzten[1]) identisch wird. Insoweit kommen die räumliche Anordnung der Moleküle und die hier besprochenen Dichtigkeitsunterschiede gar nicht in Betracht.

---

1) L. Boltzmann, Gasth. 2. p. 156; M. Reinganum, Wied. Ann. 6. p. 533 1901.

Will man sich nicht mit dieser Annäherung begnügen, so muß man auch die höheren Glieder der Entwickelung berücksichtigen, außerdem aber auch noch bedenken, daß die Ausdrücke $(N-1)\alpha$, $(N-1)\beta$ und analoge zu groß geraten sind, indem die Möglichkeit mehrfachen Durchdringens der Wirkungssphären, also mehrfacher Zusammenstöße in obigen Gleichungen nicht berücksichtigt wurde. Dies gibt zu Betrachtungen Anlaß, wie sie von van der Waals, Boltzmann, Jäger, Lorentz, van Laar u. a. für starre Kugelmoleküle angestellt wurden, und welche zur Ersetzung des $RT/v-b$ in der ursprünglichen Gleichung van der Waals durch eine Reihe

$$\frac{RT}{v}\left[1+\frac{b}{v}+\frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}+\ldots\right]$$

geführt haben.

§ 8. Hierauf wollen wir an dieser Stelle nicht näher eingehen, sondern den Einfluß von Kohäsionskräften mit einer relativ *großen* Wirkungssphäre etwas näher betrachten, was also eine zu § 7 entgegengesetzte Voraussetzung einer großen Wirkungssphäre der Molekularkräfte bedingt und wichtige Anwendungen auf die Gleichung van der Waals zuläßt.

Boltzmann hat nämlich gezeigt, daß die van der Waalssche Behauptung, daß die Kohäsionskräfte sich im Innern überall aufheben und nur einen konstanten „inneren Druck" $a\varrho^2$ erzeugen, welcher so berechnet wird, als ob die Masse homogen verteilt wäre, nur bei Voraussetzung einer im Vergleich zu den mittleren Abständen großen Wirkungssphäre gerechtfertigt ist. Es scheint mir nun, daß die Gültigkeit dieser Methode noch etwas mehr eingeschränkt werden muß, nämlich auf den Fall, daß die Anziehungssphäre groß ist im Vergleich zum Raume, innerhalb dessen noch merkliche Dichtigkeitsunterschiede vorkommen, und dies möchte ich im folgenden näher begründen.

Nehmen wir z. B. eine innerhalb des Radius R gleichmäßig anziehende Molekularkraft c an (außerhalb desselben verschwindend klein) und denken wir uns den Raum in lauter Zellen von der ungefähren Größe dieser Anziehungssphären

$$v=\frac{4\pi R^3}{3}$$

zerteilt.

Falls auf jede Zelle eine große Anzahl von Molekülen

entfällt, mag man immerhin annehmen, daß in erster Annäherung die zufällige Gruppierung derselben im Innern ohne Belang ist, und kann den Wert des Virials angenähert so berechnen, als ob jede Zelle zwar eine gewisse Abweichung von der Durchschnittszahl aufweisen würde, aber im Innern homogen wäre. Der betreffende Beitrag zum Gesamtvirial wird offenbar die Form haben

$$A n^2 + \frac{B}{\mu} \Sigma n n',$$

wo n die Molekülzahl der betreffenden Zelle, n' je einer anstoßenden Nachbarzelle (deren Anzahl μ) bedeutet und A, B Konstanten sind, die von R und c abhängen. Machen wir weiter die für Homogenität günstigste Annahme, daß unter den μ (gleich zwölf) Nachbarzellen ungefähr gleich viele mit negativem wie positivem Überschuß über die Normalzahl ν vorhanden sind, so daß

$$\frac{1}{\mu} \Sigma n n' = n \nu = \nu^2 (1 + \delta)$$

gesetzt werden kann, so ist doch der aus der Zellenteilung resultierende mittlere Wert des Virials

$$\text{(13)} \quad \overline{Q} = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} [A n^2 + B n \nu] e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} d\delta = [A + B] \nu^2 + A \nu$$

größer als der unter Voraussetzung der Homogenität berechnete Wert $[A + B] \nu^2$. Somit käme zum Drucke $a \varrho^2$ noch ein Korrektionsglied $+ a' \varrho$.

§ 9. Nun ist aber noch zu bedenken, daß die hierbei benutzte Formel (2) hier zu kleine Werte geben muß, da infolge der Anziehungskräfte die Neigung zur „Schwarmbildung“ wachsen muß. Es handelt sich also vorerst darum, den bei Existenz von derartigen Kohäsionskräften an Stelle von (1) und (2) zu setzenden Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit zu finden, daß n Moleküle sich in einem Raume v befinden, welchem normalmäßig bloß die Anzahl ν zufallen sollte. Dabei dürfen wir in Formel (8) nicht mehr U als klein gegenüber E annehmen, doch können wir dafür die Voraussetzung einführen, daß sich das Potential U niemals weit vom Normalwerte U_0 entfernt, den es bei gleichförmiger Verteilung besitzen würde. Bei der

Integration von (10) über alle möglichen Werte sind allerdings auch solche Konstellationen inbegriffen, wo z. B. sämtliche Moleküle sich in einer Hälfte von v befinden, die andere ganz leer ist, wobei also U eine erhebliche Änderung erfährt, aber die Anzahl solcher Fälle extremer Verdichtung ist so verschwindend gering, daß wir sie hier nicht zu berücksichtigen brauchen.

Somit setzen wir U gleich dem Normalwert U_0, vermehrt um eine kleine Größe δU und entwickeln, indem wir die Abkürzung

$$\frac{3N}{2(E-U_0)} = h$$

benutzen:

$$(14)\begin{cases} [E - U_0 - \delta U]^{\frac{3N}{2}} = [E - U_0]^{\frac{3N}{2}} \left[1 - \frac{2h}{3N}\delta U\right]^{\frac{3N}{2}} \\ \qquad = e^{-h\delta U}(E - U_0)^{\frac{3N}{2}}. \end{cases}$$

Daraus erhalten wir durch Integration, ähnlich wie an der angeführten Stelle (p. 632), als Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Vorkommens von n Molekülen innerhalb v, $(N-n)$ innerhalb $(V-v)$ einen dem Ausdruck

$$W \sim e^{-\frac{\nu\delta^2}{2} - h\delta U}$$

proportionalen Wert.

Um δU zu berechnen, gehen wir von einer im ganzen Raume V gleichmäßigen Verteilung aus und denken uns dann sukzessive einzelne Moleküle aus dem großen Raume $V-v$ in die Wirkungssphäre v hinein versetzt. Die Abnahme — da die Kräfte anziehende sind — des Potentials des gesamten Systems ist bei gleichmäßiger Verteilung innerhalb v und innerhalb $V-v$ offenbar gleich dem gegenseitigen Potentiale der in v überschüssigen Moleküle, also wenn wir die von R und c abhängige Konstante C (von der gleichen Dimension wie A) einführen:

$$\delta U = -C(n-\nu)^2 = -C\nu^2\delta^2.$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeit einer gleichförmigen Verdichtung δ innerhalb v:

$$(15)\qquad W = \sqrt{\frac{\nu - 2hC\nu^2}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu - 2hC\nu^2}{2}\delta^2}\, d\delta,$$

die ähnlich wie vorher in (13) zu berechnende Vermehrung des Virials beträgt nun $\nu A/(1-2hC\nu)$, so daß nunmehr der innere Druck zu ersetzen wäre durch:

$$a\varrho^2\left[1+\frac{b'}{\varrho-\frac{\gamma\varrho^2}{T}}\right]. \tag{16}$$

Bemerkenswert ist hierbei folgendes: Die assoziierende Neigung zur Schwarmbildung ist offenbar vermehrt, da der Exponent in (15) gegen jenen in (2) verringert ist; wird nun die Dichte (gegeben durch ν) so groß, oder die Temperatur, welche der Größe h verkehrt proportional ist, so niedrig, daß der Exponent von (15) positiv wird, so muß eine Diskontinuität eintreten, denn die Verdichtungen werden dann je größer desto wahrscheinlicher (während zugleich der Proportionalitätsfaktor unbestimmt wird). Das heißt: die Grenze der Stabilität in bezug auf zufällige Dichteänderungen ist überschritten, und die Relation zwischen Volumen und Kondensationstemperatur wäre in diesem einfachen Falle durch eine gleichseitige Hyperbel gegeben.[1]) Formel (16) zeigt auch bei Einsetzen von A, B, C, daß wie vorher erwähnt, „caeteris paribus“, nämlich bei gleichem Werte des Hauptfaktors des inneren Druckes $(A+B)\nu^2$ die hier besprochenen Erscheinungen desto weniger hervortreten und die van der Waalssche Berechnungsart desto eher gerechtfertigt ist, je größer v, also je größer die Wirkungssphäre ist.

§ 10. Überlegen wir schließlich noch, inwiefern die räumliche Ausdehnung der Moleküle diese Schlüsse modifizieren müßte.

Den Ausdruck (8) transformieren wir in diesem Falle, indem wir von U sukzessive für jedes Molekül k das zugehörige bei direkter Berührung zweier Moleküle wirksame Abstoßungspotential φ_k abspalten und den Rest, welcher noch das betreffende Anziehungspotential enthält, ebenso wie vorher, als von der speziellen Lage des Moleküls innerhalb des Raumes v bez. $(V-v)$ unabhängig betrachten. Nun integrieren wir die n ersten Raumdifferentiale über den kleinen Raum v, die

1) Dies ist übrigens nur eine untere Grenze der Kondensationstemperatur, es bleibt noch zu untersuchen, ob man nicht für eine andere, inhomogene, Verteilungsart schon früher zu einem Grenzwerte gelangt.

übrigen $(N - n)$ über den beliebig großen Raum $V - v$, nach dem Schema:

$$\int (E - U_k)^{\frac{\mu}{2}} d\omega_k = (E - U_{k-1})^{\frac{\mu}{2}} \int e^{-h\varphi_k} d\omega_k$$

$$= (E - U_{k-1})^{\frac{\mu}{2}} \left[v - (k-1)\alpha + \frac{17}{64}(k-1)^2 \frac{\alpha^2}{v}\right],$$

wobei das letzte Glied in der Klammer die vom Zusammentreffen dreier Moleküle herrührende Korrektur darstellt.[1]) Schließlich erhalten wir $(E - U_0)^{\mu/2}$ als Faktor, welcher nur mehr die Anziehungspotentiale enthält und bezüglich dessen dieselbe Überlegung Anwendung findet wie in § 9.

So wird die endgültige Wahrscheinlichkeitsformel gegeben sein durch:

$$(17) \qquad W \sim e^{-\frac{\nu\delta^2}{2} - h\delta U} \prod_{k=0}^{n-1} \left[v - \alpha k + \frac{17}{64}\frac{\alpha^2 k^2}{v}\right] \prod_{k=0}^{N-n-1} \left[V - v - \alpha k + \frac{17}{64}\frac{\alpha^2 k^2}{V - v}\right].$$

Wenn wir hiervon den Logarithmus nehmen, die Produkte in Summen auflösen und nach Potenzen von α entwickeln, dabei noch bedenken, daß Summanden, welche nur das konstante N enthalten, einflußlos sind und fortgelassen werden können, so können wir diesen Ausdruck in die Form bringen:

$$(18) \qquad W \sim e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}\left[1 + \frac{\alpha\nu}{v} + \frac{15}{32}\frac{\alpha^2\nu^2}{v^2} - 2hC\nu\right]} d\delta.$$

Die Abstoßungskräfte haben also, wie zu erwarten war, einen den Anziehungskräften entgegengesetzten, nämlich vermindernden Einfluß auf die Assoziationsbestrebungen der Moleküle.

Sonst bleiben dieselben Überlegungen wie bei (13) und (16) anwendbar, nur in qantitativ veränderter Form: das Glied $a\varrho^2$ ist nunmehr zu ersetzen durch einen Ausdruck von der Form:

$$(19) \qquad a\varrho^2 \left[1 + \frac{b'}{\varrho + \varepsilon\varrho^2 + \zeta\varrho^3 - \gamma\frac{\varrho^2}{T}}\right]$$

1) Siehe diesbezüglich eine analoge Rechnung Boltzmanns Gasth. 2. p. 167. 173.

und die Kondensation bei Überschreitung der Stabilitätsgrenze wird nicht wie vorher, zu unendlicher Verdichtung, sondern nur zu einer bestimmten Grenze fortschreiten.[1]) Außerdem ist aber noch zu bemerken, daß auch die höhere Potenzen von b enthaltenden Glieder der Zustandsgleichung modifiziert werden, doch schließen wir, ebenso wie vorher, diesen Teil der Untersuchung aus.

§ 11.[2]) In den letzten Abschnitten §§ 8—10, welche ja nur eine vorläufige Orientierung über die Wirkung der „Schwarmbildung" von Molekülen bezwecken, haben wir uns allerdings von Strenge in der Durchführung ziemlich weit entfernt, aber es scheinen mir diese Überlegungen dennoch die Notwendigkeit einer derartigen Korrektion des Gliedes $a\varrho^2$ eventuell auch der b-Glieder, darzutun.

Es erübrigt aber noch eine Schätzung, inwieweit diese Erscheinungen bei den wirklichen Gasen von Einfluß sind. Dies ist allerdings dadurch sehr erschwert, daß wir noch keine verläßlichen Daten über die Wirkungsweite der Molekularkräfte besitzen. Eine Übereinstimmung ist schon deshalb nicht zu erwarten, da verschiedene Beobachter diesen terminus in verschiedener Weise interpretieren. Doch müssen wir wohl als oberste zulässige Grenze den Wert 5.10^{-6} cm annehmen, welchen Plateau und Sohnke gefunden haben, ebenso Quincke, dessen Methode der hier verwendeten Bedeutung des Begriffes Wirkungssphäre vielleicht am besten entspricht. Drude, Reinold und Rücker nehmen aber noch unter ein Fünftel jenes Wertes liegende Zahlen an. Im ersten Falle könnte man bei Gasen diesen Bereich vielleicht noch als groß gegenüber den mittleren Abständen ($\frac{1}{4}.10^{-6}$) gelten lassen, aber durchaus nicht als groß gegenüber dem Bereiche von merklichen Dichtigkeitsunterschieden; desto mehr gilt dies von der zweiten Schätzung.

1) Während M. Reinganums Gleichung (l. c.) für extrem kleinen Bereich der Anziehungskräfte gilt.

2) Nach Beendigung des Manuskriptes wurde ich auf eine interessante Arbeit von H. Burbury, Phil. Mag. **2.** p. 403. 1901 aufmerksam, mit welcher die Ausführungen der §§ 6—11 manche Berührungspunkte aufweisen — freilich nebstbei auch erhebliche Divergenzen. Eine eingehende Besprechung würde hier zu weit führen.

Aus alledem resultiert, daß die van der Waalssche Gleichung nur für den Fall extrem großer Wirkungssphären gültig ist, und daß im allgemeinen bei Ableitung der Zustandsgleichung die assoziierende Schwarmbildung der Moleküle in Rechnung zu ziehen ist, welche bei den wirklichen Gasen merkliche Korrektionen jenes Gliedes ergeben dürfte.

Auch glaube ich, daß die damit zusammenhängenden Stabilitätsbetrachtungen eine Lücke der üblichen van der Waalsschen Überlegungen ausfüllen dürften, in welchen die Tatsache, daß nicht alle Zustände der van der Waalsschen Gleichung möglich sind, und daß es Grenzen für Unterkühlung und Überhitzung geben muß, gar nicht zum Ausdrucke gelangt.

Lemberg, Juli 1903.

(Eingegangen 28. September 1903.)

---

80. Über die Anwendbarkeit der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung in der Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen.

Von Fritz Hasenöhrl in Wien.

Während das Prinzip der stationären Wirkung, das Prinzip der kleinsten Wirkung, die Lagrangeschen Gleichungen, obwohl anfangs nur für die Mechanik der starren Systeme erdacht, schon wiederholt mit Erfolg auf den verschiedensten Gebieten angewendet wurden, hat die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung meines Wissens bisher nur in ihrem eigentlichen Gebiete, in der Mechanik starrer Systeme Anwendung gefunden. Im folgenden habe ich versucht anzudeuten, wie die Hamiltonsche Differentialgleichung in der Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen verwendet werden kann. Da es sich hier nur um die Methode handelt, habe ich mich auf das einfachste hierher gehörige Problem, auf das Problem der schwingenden Saite beschränkt; man überblickt dann leicht, wie auch kompliziertere Probleme der Elastizitätslehre oder auch Probleme anderer, auf mechanischer Grundlage fußender physikalischer Disziplinen nach der Hamiltonschen Methode behandelt werden könnten. Das Bemerkenswerte ist, daß man hier zu einer Lösung des Problems gelangt, ohne auf die „Differentialgleichung der schwingenden Saite“ zu stoßen, wie ja auch in der gewöhnlichen Mechanik die Aufstellung der „Bewegungsgleichungen“ bei der Hamiltonschen Methode umgangen wird.

Die Hamiltonsche Gleichung lautet bekantlich:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + T + V = 0. \tag{1}$$

Hierin ist die lebendige Kraft T durch die Momente q_i auszudrücken und

$$q_i = \frac{\partial W}{\partial p_i}$$

zu setzen; da V nur von den Koordinaten p_i abhängt, liefert uns (1) W als Funktion der Koordinaten p_i und der Zeit t. Sind m Koordinaten p_i vorhanden, so hat das allgemeine Inte-

gral von (1), außer einer belanglosen additiven Konstante, m willkürliche Konstante A_i, und die Integralgleichungen sind dann die m Gleichungen

$$\frac{\partial W}{\partial A_i} = B_i, \qquad i = 1, 2, \ldots m \tag{2}$$

wo die B_i weitere m willkürliche Konstante darstellen. Wenn der Satz von der Erhaltung der Energie gilt, was auch bei dem hier behandelten Probleme der Fall ist, kann

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\alpha \tag{3}$$

gesetzt werden, wo α eine Konstante ist.[1])

Wenden wir uns jetzt dem Problem der schwingenden Saite (dieselbe sei an den Enden festgehalten und ihre Länge sei π) zu, so haben wir vor allem den Ausdruck für die kinetische Energie zu bilden. Für den Augenblick denken wir uns die Saite noch aus einer großen, aber endlichen Zahl von diskreten gleichen Massenpunkten m bestehend, von denen n auf die Längeneinheit kommen mögen; die Elongation einer solchen Masse aus der Ruhelage bezeichnen wir vorderhand mit p_i; dann ist die lebendige Kraft

$$T = \frac{1}{2}\sum m \left(\frac{d p_i}{d t}\right)^2 = \frac{1}{2}\sum \frac{1}{m} q_i^2 = \frac{1}{2}\sum \frac{1}{m}\left(\frac{\partial W}{\partial p_i}\right)^2.$$

An Stelle des Inbegriffs der Größen p_i haben wir jetzt die kontinuierliche Variable y einzuführen. Auf dem Element dx der Saite befinden sich $n\,dx$ Massen; allen schreiben wir denselben Wert y der Elongation zu, sie tragen alle in gleicher Weise zum Wert von W bei; daher hat auch $\partial W/\partial p_i$ für alle denselben Wert, wofür wir jetzt auch $\partial W/\partial y$ schreiben können. Die auf dem Element dx befindlichen Massen liefern also für den Wert der lebendigen Kraft den Beitrag

$$\frac{n\,dx}{2m}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2.$$

Führen wir noch die Liniendichte der Saite $\sigma = nm$ ein, und integrieren diesen Ausdruck über die Länge der Saite, so erhalten wir für die gesamte lebendige Kraft den Ausdruck:

---

1) Vgl. etwa C. G. Jacobi, Vorlesungen über Dynamik (19. Vorlesung) oder O. Rausenberger, Mechanik. 1. p. 204 ff.

$$T = \frac{n^2}{2\sigma}\int_0^\pi dx \left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 = \frac{1}{2\sigma}\int_0^\pi dx \left(n\,\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2.$$

Da die potentielle Energie der Saite bekanntlich

$$V = \frac{\lambda}{2}\int_0^\pi dx \left(\frac{dy}{dx}\right)^2.$$

ist[1]), so wird die Hamiltonsche Gleichung:

$$(4) \qquad -\alpha + \frac{1}{2\sigma}\int_0^\pi dx \left(n\,\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 + \frac{\lambda}{2}\int_0^\pi dx \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = 0.$$

Hierin ist y sowohl als dependente als auch als independente Variable enthalten; wir denken uns daher y nach einer Fourierschen Reihe entwickelt, also

$$(5) \qquad y = \sum_1^\infty C_\nu \sin \nu x$$

gesetzt, und wollen in (4) statt y die C_ν einführen.

Vor allem erhalten wir leicht:

$$\int_0^\pi dx \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = \int_0^\pi dx \sum_1^\infty \nu^2 C_\nu^2 \cos^2 \nu x = \frac{\pi}{2}\sum_1^\infty \nu^2 C_\nu^2.$$

Bei der Transformation von $\partial W/\partial y$ haben wir zu beachten, daß dieser Differentialquotient so zu verstehen ist, daß er die Änderung von W gibt, wenn sich die Lage einer einzigen Masse ändert, während alle anderen an derselben Stelle bleiben. Nun stellt bekanntlich

$$\frac{2\varepsilon\Delta}{\pi}\sum_{\nu=1}^\infty \sin \nu a \sin \nu x$$

eine Funktion dar, welche an allen Stellen zwischen 0 und π verschwindet und nur im unendlich kleinen Bereich zwischen $x = a$ und $x = a + \Delta$ den Wert ε annimmt. Wenn also y im allgemeinen unverändert bleiben soll, jedoch im Bereich von x bis $x + \Delta$ um δy vergrößert wird, so muß jeder Koeffizient C_ν der Entwicklung (5) um

1) Vgl. etwa Lord Rayleigh, Theorie des Schalles. Deutsch von E. Neesen, 1. p. 184.

$$\delta C_\nu = \frac{2\Delta \delta y}{\pi} \sin \nu x$$

vermehrt werden; wir können also

$$\frac{\partial C_\nu}{\partial y} = \frac{2\Delta}{\pi} \sin \nu x$$

setzen. Hierin haben wir noch für Δ die von einer Masse okkupierte Länge, also $1/n$ einzuführen. Wir erhalten also

$$\frac{\partial W}{\partial y} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\partial W}{\partial C_\nu} \frac{\partial C_\nu}{\partial y} = \frac{2}{n\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sin \nu x \frac{\partial W}{\partial C_\nu}.$$

(Der Ausdruck $n(\partial W/\partial y)$ bleibt also stets endlich, welchen Wert auch immer n annimmt, was ja von vornherein klar war.) Somit wird:

$$\int_0^\pi dx \left(n \frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 = \frac{4}{\pi^2} \int_0^\pi dx \sum_{\nu=1}^{\infty} \sin^2 \nu x \left(\frac{\partial W}{\partial C_\nu}\right)^2 = \frac{2}{\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(\frac{\partial W}{\partial C_\nu}\right)^2.$$

Wir erhalten also an Stelle von (4):

$$-\alpha + \frac{1}{\sigma\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(\frac{\partial W}{\partial C_\nu}\right)^2 + \frac{\lambda\pi}{4} \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^2 C_\nu^2 = 0.$$

Hierin setzen wir nun

$$\alpha = \sum_{\nu=1}^{\infty} A_\nu,$$

wobei die A_ν ganz willkürliche Konstanten sind, welche nur der obigen Bedingung genügen, also eine konvergente Zahlenfolge bilden müssen. Dadurch wird die obige Gleichung:

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ -A_\nu + \frac{1}{\sigma\pi} \left(\frac{\partial W}{\partial C_\nu}\right)^2 + \frac{\lambda\pi}{4} \nu^2 C_\nu^2 \right\} = 0 \tag{6}$$

und man erkennt nun leicht, daß sich das Integral dieser Gleichung als eine Summe von Gliedern darstellen läßt, deren jedes bloß Funktion eines einzigen C_ν ist. Wir erhalten also

$$\left\{ \begin{aligned} W = \sum_{\nu=1}^{\infty} \Big\{ & \frac{1}{\nu} A_\nu \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda}} \arcsin\left(\nu C_\nu \sqrt{\frac{\lambda\pi}{4A_\nu}}\right) \\ & + \frac{C_\nu}{2} \sqrt{\sigma\pi} \sqrt{A_\nu - \frac{\lambda\pi\nu^2 C_\nu^2}{4}} \Big\} - t . \sum_1^{\infty} A_\nu + \text{konst.} \end{aligned} \right. \tag{7}$$

(Das vorletzte Glied ergibt sich aus (3).) Denken wir uns entsprechend (5) C_ν durch seinen Wert ersetzt:

$$C_\nu = \frac{2}{\pi}\int\limits_0^\pi y \sin \nu x \, d x\,,$$

so sehen wir, daß W durch y und t ausgedrückt ist. Ferner ist (7) das allgemeine Integral von (6), da es ebensoviel willkürliche Konstanten (A_ν) enthält, als independente Variabele (C_ν) vorhanden sind.

Die Integralgleichungen des Problems erhalten wir durch Bildung von

$$\frac{\partial W}{\partial A_\nu} = \frac{1}{\nu}\sqrt{\frac{\sigma}{\lambda}} \arcsin\left(\nu C_\nu \sqrt{\frac{\lambda \pi}{4 A_\nu}}\right) - t = B_\nu,$$

wo B_ν wieder eine willkürliche Konstante ist. Setzen wir noch zur Kürze

$$\sqrt{\frac{\lambda}{\sigma}} = a$$

und

$$\frac{2}{\nu}\sqrt{\frac{A_\nu}{\lambda \pi}} \cos \nu a \,.\, B_\nu = M_i$$

$$\frac{2}{\nu}\sqrt{\frac{A_\nu}{\lambda \pi}} \sin \nu a \,.\, B_\nu = N_i\,,$$

so läßt sich die letzte Gleichung umformen in

$$C_\nu = \frac{2}{\pi}\int\limits_0^\pi y \sin \nu x \, d x = M_i \sin \nu a t + N_i \cos \nu a t \qquad (\nu = 1, 2, 3 \ldots \infty)$$

und zwar stellen uns diese Gleichungen das vollständige Integralsystem des Problems dar; wir können sie gemäß (5) in eine Gleichung zusammenfassen:

$$y = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sin x \,(M_i \sin \nu a t + N_i \cos \nu a t)$$

und dies ist bekanntlich die allgemeinste Lösung unseres Problems.

(Eingegangen 28. September 1903.)

81. Photographische Abbildungen elektrischer Schwingungen.

Von B. Walter in Hamburg.

Bei der großen Bedeutung, welche die elektrischen Schwingungen sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht besitzen, dürfte die Wiedergabe einiger photographischer Darstellungen dieses Phänomens, die von mir mit einem für andere Zwecke konstruierten Apparate gelegentlich aufgenommen wurden, um so mehr erwünscht sein, als außer den klassischen Abbildungen Feddersens[1]) bisher kaum irgend welche Bilder dieser Art veröffentlicht zu sein scheinen und als auch jene Abbildungen selbst nur *lithographische* Reproduktionen der Originalnegative darstellen.

Der Apparat, mit welchem meine Aufnahmen gewonnen wurden, bestand in der Hauptsache aus einer sehr schnell in ihrer Ebene rotierenden photographischen Platte, auf deren Randteilen mit Hilfe eines photographischen Objektivs das Bild desjenigen Funkens entworfen wurde, welcher den Schwingungsvorgang zur Darstellung bringen sollte. Um dabei eine möglichst große Tourenzahl der rotierenden Platte zu erreichen, war die letztere auf einer besonderen auf Stahlspitzen laufenden Achse angebracht, die von einem Motor durch einen Schnurlauf mit einem Übersetzungsverhältnis 1 : 5 angetrieben wurde und sich bei 16 cm Plattendurchmesser bis auf 150 Umdrehungen in der Sekunde bringen ließ. Diese Geschwindigkeit genügte, um in der Randgegend der Platte Schwingungen bis zu ein dreihunderttausendstel Sekunde Schwingungsdauer oder 1 km Wellenlänge hinab zu deutlicher Darstellung zu bringen. Ein zweiter Schnurlauf verband die Achse mit einem Tachometer, so daß sich die Zahl der Umläufe derselben unmittelbar ablesen und somit auch aus der Lage und Ausdehnung der aufgenommen Funkenbilder die Schwingungsdauer berechnen ließ.

---

1) W. Feddersen, Pogg. Ann. 116. p. 132. 1862.

In den Figg. 1 und 2 sind zwei solche Funkenbilder in resp. 10 und $6\,^1/_2$ facher linearer Vergrößerung der Originalnegative wiedergegeben, und zwar bestand der Schwingungs-

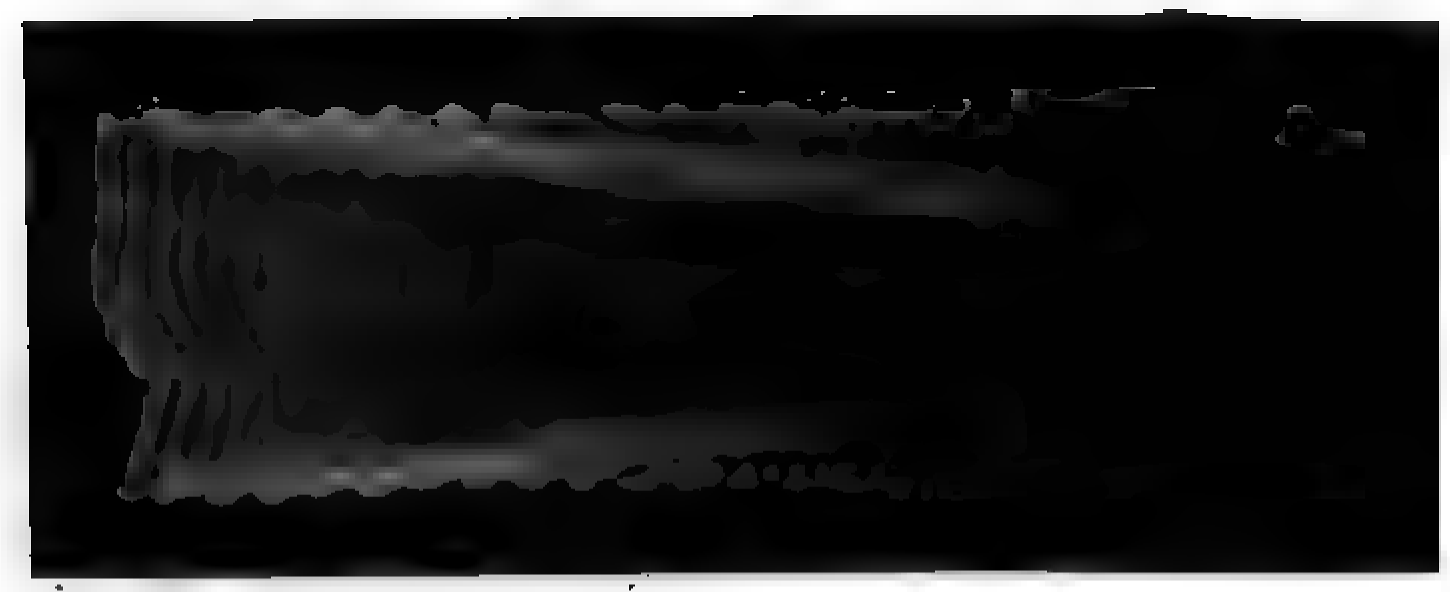


Fig. 1.

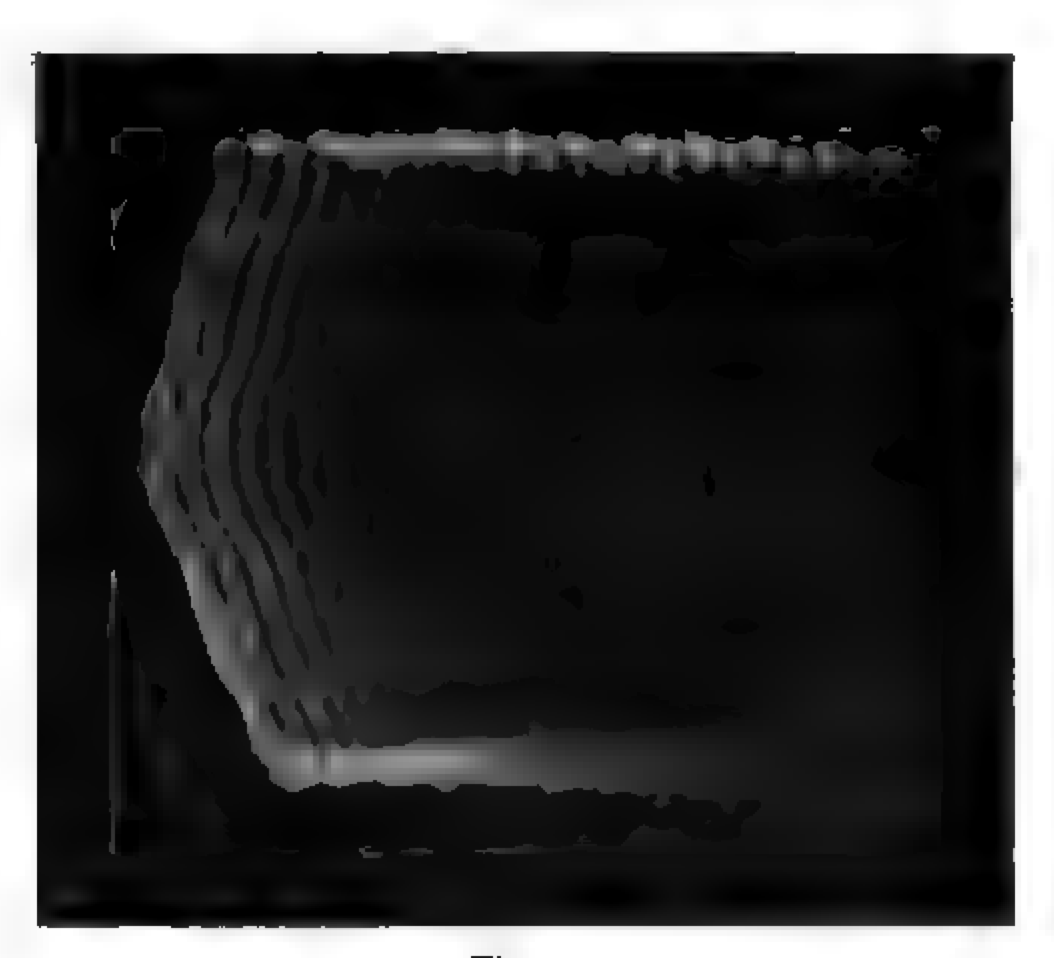


Fig. 2.

kreis in beiden Fällen außer der Funkenstrecke aus je einer Batterie Leydener Flaschen als Kapazität und je einer Kupferdrahtspule ohne Eisenkern als Selbstinduktion. Die Größen-

werte der ersteren waren schon früher einmal von mir auf ballistischem Wege zu resp. 2,73 und $1{,}11 . 10^{-9}$ Farad bestimmt worden, während die Selbstinduktionskoeffizienten der benutzten Spulen aus ihren Dimensionen zu resp. $3{,}41 . 10^{-3}$ und $1{,}07 . 10^{-2}$ Henry berechnet wurden. Die Kombinationen waren so gewählt, daß das Produkt aus Kapazität und Selbstinduktion, d. h. also auch die Schwingungsdauer, in beiden Fällen angenähert gleich sein mußte, während im ersten Falle (Fig. 1) die Kapazität, im zweiten (Fig. 2) die Selbstinduktion vorwiegen sollte. Tatsächlich ergibt sich aus der Formel

$$T = 2\pi\sqrt{L C}$$

bei den beiden in Rede stehenden Fällen nach den oben angegebenen Werten von L und C für T resp. 1,92 und $2{,}16 . 10^{-5}$ Sekunden, während die Ausmessung der Originalnegative resp. 1,86 und $2{,}12 . 10^{-5}$ Sekunden lieferte.

Die Ladung der Leydener Flaschen wurde in beiden Fällen dadurch bewerkstelligt, daß dieselben mit den beiden isolierten Polen der Sekundärspule eines Induktionsapparates von 30 cm maximaler Schlagweite verbunden wurden und daß der auf einen bestimmten Wert gebrachte Primärstrom dieses Apparates durch einmaliges Herausziehen eines amalgamierten Kupferstiftes aus einem Quecksilbergefäß unterbrochen wurde. Die Unterbrechungsstelle selbst lag dabei unter Petroleum und war außerdem mit einem Paraffinpapierkondensator von 0,5 Mikrofarad Gleichstromkapazität verbunden.

Die Entladung der Flaschen ferner geschah unmittelbar im Anschluß an deren Ladung selbsttätig, indem nämlich die Länge der Funkenstrecke des Schließungskreises von vornherein so bemessen, bez. die primäre Stromstärke so einreguliert wurde, daß die Entladung vor sich gehen mußte. Diese Länge betrug 20 mm bei der Fig. 1 und 34 mm bei der Fig. 2. Nehmen wir an, daß die Spannungen, welche die Flaschen im Augenblick der Entladung hatten, diesen Funkenlängen proportional gehen, — was allerdings nur annähernd zutrifft —, so würde demnach die sich in der Fig. 1 entladende Elektrizitätsmenge

$$\frac{20 . 2{,}73}{34 . 1{,}11} = 1{,}5 \text{ mal}$$

so groß gewesen sein wie die der Fig. 2. Tatsächlich macht denn auch die Entladung der ersten Figur einen viel kräftigeren Eindruck als die der zweiten und hat auch — nach den Lichterscheinungen an den Polen der Funkenstrecke zu schließen — etwa anderthalbmal so lange gedauert wie diese, nämlich $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ gegen $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ Sekunden.

Die Pole der Funkenstrecke bestanden aus zwei senkrecht übereinander stehenden, zugeschärften Platindrähten; und zwar zeigen die Abbildungen dieselbe über Kopf, d. h. die oberen Begrenzungen derselben entsprechen dem unteren Pole des Funkens und umgekehrt. Bei der Entladung der Fig. 1 ferner war die obere, bei der Fig. 2 die untere Elektrode der Funkenstrecke mit dem positiven Pole des Induktors verbunden. Dies ergibt sich übrigens auch aus den Figuren selbst sofort daraus, daß bei der ersten Halbschwingung dieser Entladungen, die auf der linken Seite jeder Abbildung zu suchen ist, das hellere negative Glimmlicht sich in der Fig. 1 auf der oberen und in der Fig. 2 auf der unteren Seite des Bildes zeigt. Bei der zweiten Halbschwingung liegt dann dieses Glimmlicht in beiden Figuren auf der entgegengesetzten Seite der Funkenbahn, bei der darauffolgenden wieder auf der ursprünglichen etc., so daß also dieses Phänomen gleichzeitig den Beweis dafür liefert, daß wir es hier wirklich mit einer zwischen den beiden Belägen der angewandten Kapazitäten hin und her schwingenden Bewegung der Elektrizität zu tun haben.

Dieses Glimmlicht ist ferner — besonders bei der stärkeren Entladung der Fig. 1 — mit einer jedesmaligen Abschleuderung von glühenden Metallteilchen verbunden; ja die erwähnte Abbildung läßt uns sogar ohne weiteres die Geschwindigkeiten dieser Bewegung ermitteln, da der sich in horizontaler Richtung markierende Schwingungsvorgang die Zeitabszissen und die vertikalen Abstände der kometenartigen Schweife von den Elektroden die zurückgelegten Strecken angeben. Man findet auf diese Weise, daß jene Geschwindigkeit in der Fig. 1 in der Nähe der Elektroden etwa 80 m pro Sekunde betragen, in einigen Millimeter Abstand davon aber schon ganz erheblich abgenommen haben muß, wie ja auch aus dem gekrümmten Verlaufe jener Schweife hervorgeht. Zu bemerken ist hierbei noch, daß diese Abschleuderungen nicht gleich zu

Anfang der Entladung, wo doch die elektrische Strömung zweifellos ihren größten Wert besessen hat, zu erkennen sind, sondern erst nach Verlauf von ein bis zwei Schwingungen, ein Umstand, der wohl darauf zurückzuführen ist, daß die abgeschleuderten Teilchen erst dann sichtbar werden, wenn sie von einer *glühend* gewordenen Elektrode stammen und also selbst glühend sind, und daß eben das Glühen der Elektroden erst allmählich im Verlaufe der Entladung eintritt.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß der Anfangsfunke, welcher die ganze Entladung einleitet, nach der Seite des negativen Poles hin erheblich kräftiger erscheint als auf der andern, eine Erscheinung, die besonders deutlich bei dem längeren Funken der Fig. 2 hervortritt. Dieselbe erklärt sich, wie ich an einer andern Stelle[1]) ausführlich dargelegt habe, aus der Art der Entstehung eines elektrischen Funkens durch stoßweise auftretende und allmählich immer länger werdende positive und negative Vorentladungen. Von den letzteren sind nämlich die positiven erheblich länger als die negativen; und so kommt es, daß der zuletzt fertig werdende Teil der Funkenbahn dem negativen Pole erheblich näher liegt als dem positiven. Dieser Teil der Bahn ist nun aber dann, weil er noch nicht von Vorentladungen durchsetzt ist, auch noch nicht so gut ionisiert wie die übrigen Teile derselben, besitzt also auch einen erheblich größeren Widerstand als diese und erhitzt sich daher auch beim schließlichen Durchbruch des Funkens in entsprechendem Maße mehr als sie, wie dies die Figur zeigt.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium.

1) Jahrbuch d. Hamb. Wissensch. Anstalten. Bd. 20. 1903.

(Eingegangen 28. September 1908.)

82. Über das sogenannte „Nachschauen“ von Bildern.

Von Felix M. Exner in Wien.

Als ich vor kurzem das Glück hattte, in der Sixtinischen Kapelle in Rom die Deckengemälde Michelangelos zu betrachten, wurde ich beim Anblick des Propheten Jonas in der Wölbung der Stirnwand der Kapelle von neuem auf eine Erscheinung aufmerksam, die, ziemlich auffallend und unter dem Namen des „Nachschauens“ besonders bei Porträts bekannt, meines Wissens bisher keine genügende Erklärung gefunden hat, obwohl letztere sehr naheliegend zu sein scheint. Zweck der folgenden Zeilen ist es, auf die Erscheinung und ihre Ursache das Augenmerk zu lenken. Es soll sich hier aber nicht nur um das eigentliche „Nachschauen“ des dargestellten Auges, sondern auch um das Nachdrehen verschiedener anderer Gegenstände handeln.

Wenn man an einem Wandgemälde vorübergeht und im Gehen dasselbe im Auge behält, so kommt es häufig vor, daß man den Eindruck hat, die im Gemälde dargestellte Person folge einem mit den Augen nach zu jedem Punkte, nach dem man sich begibt. Dieser Eindruck ist oft so auffallend, daß man in Galerien und Museen bei einzelnen Porträts auf die Erscheinung als eine besondere Sehenswürdigkeit hingewiesen wird. Tatsächlich ist sie bei jedem Porträt, dessen Augen auf den Beschauer gerichtet sind, vorhanden. Daß sie aber nicht eine besondere Eigentümlichkeit der Augen allein ist, ergibt sich bald daraus, daß man sie auch bei Gemälden, die andere Gegenstände oder Landschaften darstellen, beobachten kann, wenn die Verhältnisse dazu günstig sind, wie dies z. B. bei dem genannten Jonas der Fall ist, den das Bild sitzend in ganzer Gestalt mit seitlich gewandtem Gesicht zeigt.

Die Bedingungen zum Zustandekommen der Erscheinung liegen teils in der Farbengebung, zum größeren Teile aber in der perspektivischen Zeichnung. Die erstere Ursache tritt be-

sonders beim „Nachschauen“ der Augen auf; bei dem Teile der Erscheinung, nach welchem man die ganze wohl benennt. Dadurch, daß der Maler dem dargestellten Auge Glanzlichter aufgesetzt hat, die den Eindruck des dem Auge Gegenüberstehens im Beschauer erwecken, wird diese Wirkung in jeder Blickrichtung erreicht.[1]) Sie geht aus der Tatsache hervor, daß beim Bilde von verschiedenen Standpunkten doch immer dieselben Teile eines dargestellten Körpers sichtbar sind, nicht wie bei der Plastik stets neue. Die für den allgemeineren Teil der Erscheinung maßgebenden Bedingungen in der Perspektive sind die folgenden: Es muß das Bild einen Gegenstand mit scheinbar großer Erstreckung in den Hintergrund bei hoher oder tiefer Lage des Augenpunktes darstellen, was durch verkürzte Zeichnung in der Höhenrichtung erreicht wird, und außerdem beiderseits von demselben in der Bildfläche unverkürzt liegende Gegenstände im Vordergrund, welche diese Fläche deutlich zum Ausdruck bringen.

Denkt man sich die Bildebene vertikal, so wird dann die große Erstreckung nach rückwärts durch eine solche in der vertikalen dargestellt, die Erstreckung im Vordergrunde in oder parallel zur Bildfläche durch eine horizontale, vorausgesetzt, daß die Blickrichtung senkrecht auf der Bildfläche steht. Wird nun die Blickrichtung gedreht, indem man z. B. rechts oder links am Bilde vorübergeht und zurücksieht, so bleiben bei der hier stattfindenden Centralprojektion vom Auge aus zwar alle vertikalen Geraden vertikal, die in der Bildfläche horizontalen oder schiefen ändern aber ihre scheinbare Lage. Der Erfolg ist der, daß die ursprünglich vertikal nach aufwärts gerichtete Tiefenerstreckung auch jetzt noch vertikal bleibt und folglich auch jetzt noch den betreffenden Gegenstand zwar schmäler aber in derselben vom Auge gerade weggerichteten Erstreckung nach rückwärts zeigt, während die früher horizontale Erstreckung am entfernteren Bildende jetzt so verschoben ist, daß sie perspektivisch gesehen ihre alte Lage beibehalten hat.

So ergibt sich, daß der Gegenstand mit Tiefenerstreckung

---

1) Schon E. Brücke hat dieses Nachschauen daraus erklärt, daß sich der Beschauer in der Vorstellung vor das Bild versetzt (nach einer mündlichen Mitteilung).

sich dem vorüberbewegten Auge des Beobachters nachzudrehen scheint, während der übrige Teil des Bildes unverändert bleibt.

Ein deutliches Beispiel für diese geometrischen Verhältnisse ist die in Fig. 1 schematisch dargestellte Straßenkreuzung.

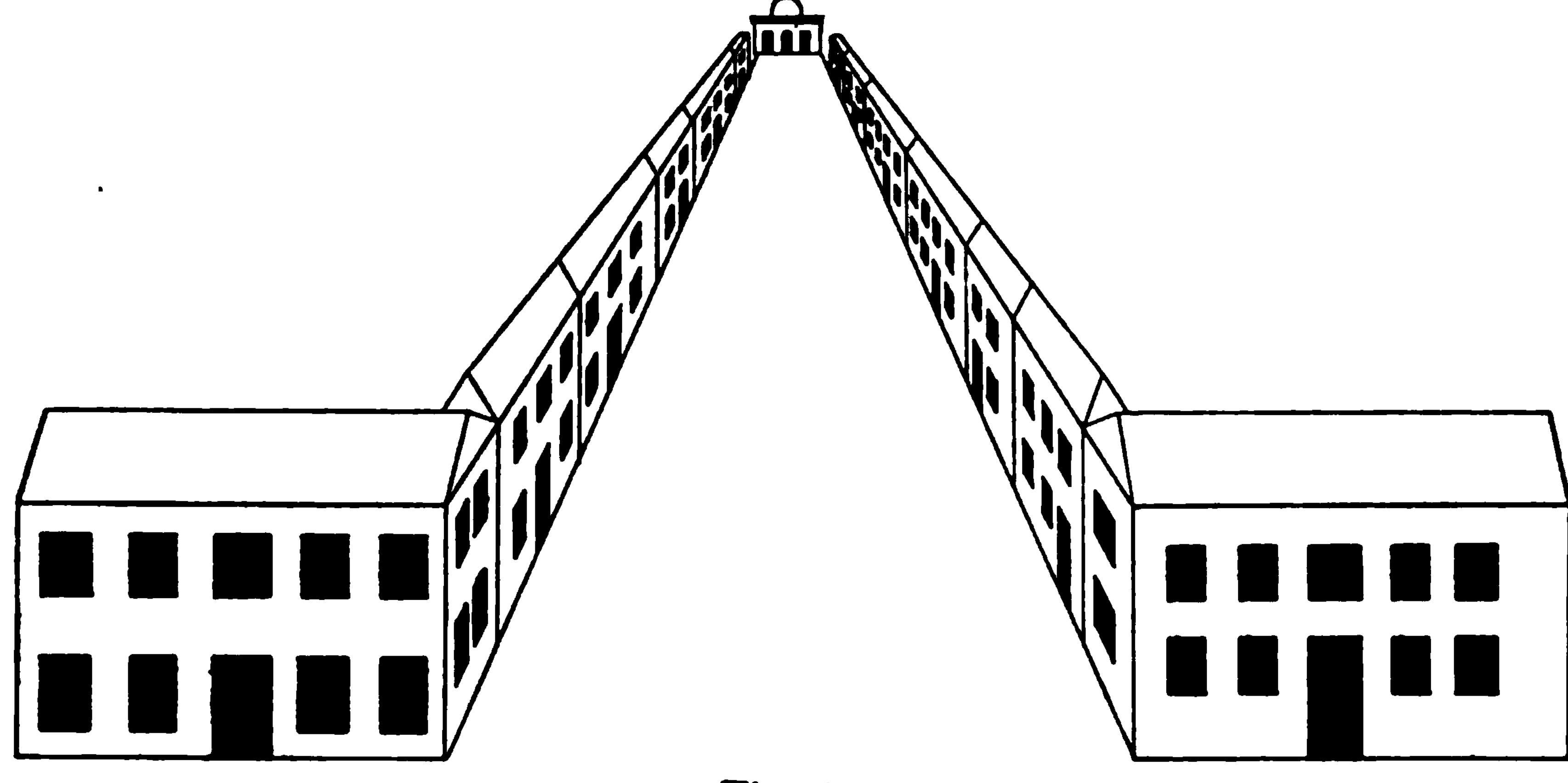


Fig. 1.

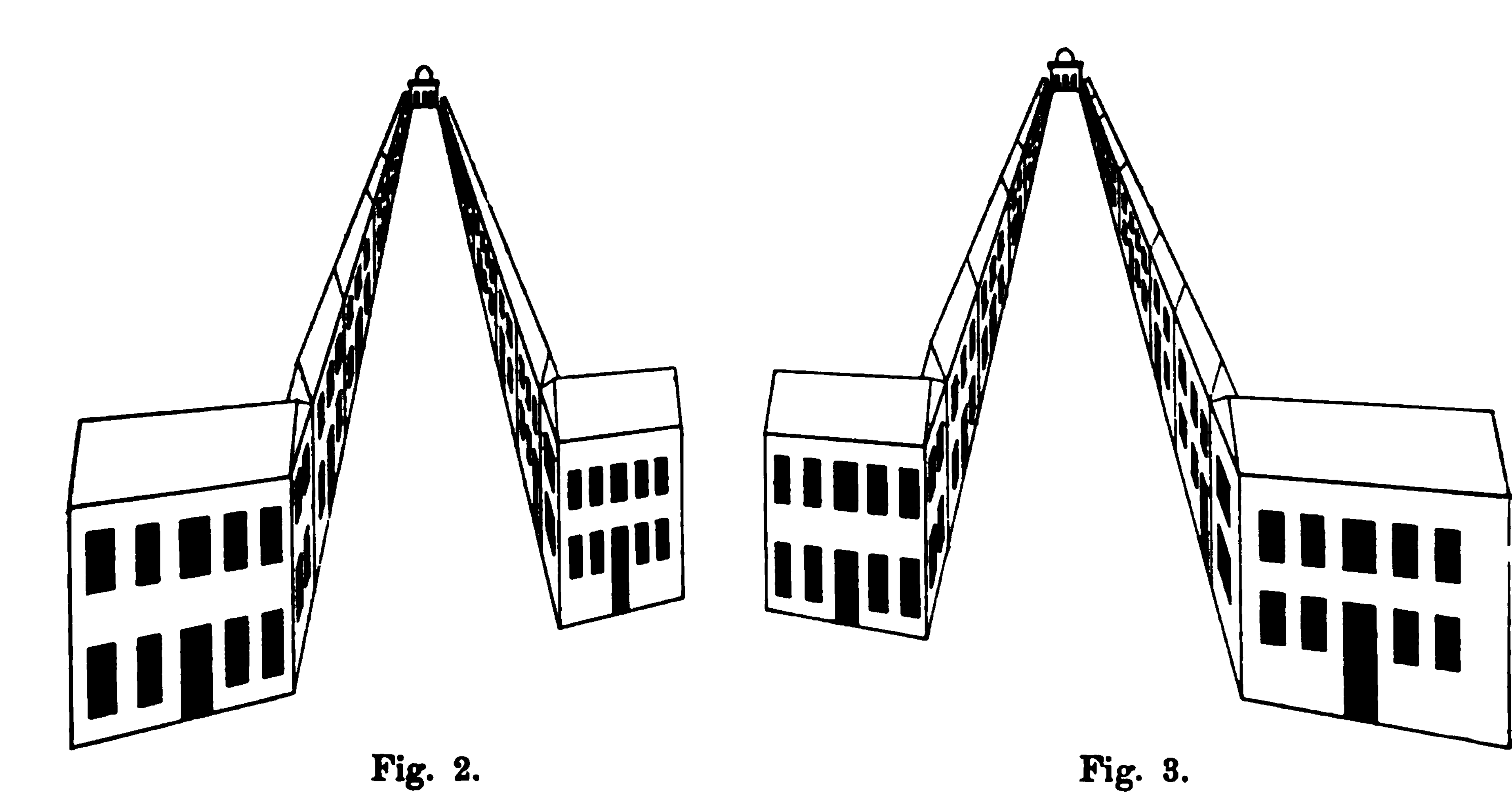


Fig. 2. Fig. 3.

Es ist eine der Bildfläche parallele horizontale Straßenfront im Vordergrunde gedacht, auf welcher eine nach rückwärts verlaufende Straße senkrecht steht. Die gedachte Mittellinie der letzteren verläuft hier vertikal. Bewegt man sich an diesem Bilde von der Mitte aus nach einer Seite vorbei und betrachtet

es unterdessen, so scheint die Straße sich dem Auge nachzudrehen und stets direkt auf dasselbe zuzulaufen, während die im Vordergrund durch die beiden Eckhäuser angedeutete Häuserreihe ihre Lage beibehält. Die Figg. 2 und 3 zeigen nun, wie sich Fig. 1 von der linken resp. rechten Seite des Beobachters aus gesehen darstellt. Die Straße verläuft noch vertikal nach aufwärts, die vordere Front aber hat sich gedreht, so daß sie mit der ersteren auf Fig. 2 an der rechten Ecke, auf Fig. 3 an der linken einen stumpfen Winkel nicht nur tatsächlich bildet, sondern auch perspektivisch gesehen zu bilden scheint. Fig. 2 ist unter einem Winkel von 61°, Fig. 3 von 57° gegen die senkrechte Blickrichtung aufgenommen.

Was die Größe der scheinbaren Drehung betrifft, so ist sie verschieden je nach dem Winkel, den die sich drehende Linie mit der Vertikalen einschließt.

Nimmt man der Einfachheit halber eine Orthogonalprojektion an, so ist, wenn α den Winkel bedeutet, um den sich die Blickrichtung von der auf die Bildfläche Normalen aus gedreht hat, und φ_0 die Neigung der betrachteten schiefen Geraden zur Vertikalen in der Bildfläche, zunächst $\varphi = \varphi_0 \cos \alpha$ der Winkel, den diese beiden Geraden in der Projektion miteinander bilden. Die scheinbare Drehung ist für eine Horizontale Null, für eine Vertikale aber α, oder gleich der ganzen Drehung der Blickrichtung, für eine schiefe Gerade sei sie ψ; dann kann man setzen $d\psi = \cos^2\varphi \, d\alpha$, welche Gleichung verbunden mit der vorhergehenden die Beziehung zwischen Blickdrehung und Drehung der perspektivischen Linie darstellt.

Bei der Centralprojektion hängen die Beziehungen natürlich auch von der Entfernung des Auges ab und sind komplizierter. Hingegen tritt die besprochene Erscheinung bei einer solchen deswegen deutlicher hervor, weil die horizontalen Linien in der Projektion nicht horizontal bleiben, sondern durch ihre projektivische Veränderung das Beibehalten der früheren Bildfläche viel deutlicher machen, als dies bei der Orthogonalprojektion der Fall ist, wo die horizontalen Linien sich nur verkürzen und nur durch die Verkürzung jener Eindruck zustande kommen muß.

(Eingegangen 28. September 1903.)

83. Was ist eine Funktion?

Von G. Frege in Jena.

Welche Bedeutung das Wort „Funktion" [1]) in der Analysis habe, ist noch nicht über jeden Zweifel erhaben, obwohl es seit langer Zeit in häufigem Gebrauche steht. In den Erklärungen finden wir zwei Ausdrücke immer wiederkehrend, teils miteinander verbunden, teils einzeln, den des Rechnungsausdrucks und den der Veränderlichen. Auch bemerken wir einen schwankenden Sprachgebrauch, indem bald das, was die Art der Abhängigkeit bestimmt oder vielleicht die Art der Abhängigkeit selbst, bald die abhängig Veränderliche Funktion genannt wird.

In neuerer Zeit überwiegt in den Definitionen das Wort „Veränderliche". Aber dieses ist selbst der Erklärung sehr bedürftig. Jede Veränderung geht in der Zeit vor sich. Danach müßte sich die Analysis mit einem zeitlichen Geschehen beschäftigen, indem sie Veränderliche ihrer Betrachtung unterwirft. Nun hat sie aber mit der Zeit nichts zu schaffen; denn daß sie auf zeitliche Vorgänge angewendet werden kann, tut nichts zur Sache. Auch kommen Anwendungen der Analysis auf Geometrie vor, bei denen die Zeit ganz außer Betracht bleibt. Dies ist eine Hauptschwierigkeit, auf die wir immer wieder stoßen, wenn wir an der Hand von Beispielen der Sache auf den Grund kommen wollen. Denn sobald wir versuchen eine Veränderliche anzugeben, werden wir auf etwas verfallen, was sich in der Zeit ändert und also der reinen Analysis nicht angehört. Und doch muß es möglich sein eine Veränderliche aufzuzeigen, die nichts der Arithmetik Fremdes mit sich führt, wenn überhaupt Veränderliche Gegenstände der Analysis sind.

1) Diese Betrachtung soll auf Funktionen mit einem einzigen Argumente beschränkt sein.

Liegt so schon in der Veränderung eine Schwierigkeit, so stoßen wir auf eine neue, wenn wir fragen, was sich verändere. Man erhält zunächst als Antwort: eine Größe. Suchen wir ein Beispiel! Wir können einen Stab eine Größe nennen, sofern er lang ist. Jede Veränderung des Stabes hinsichtlich seiner Länge, wie sie z. B. durch Erwärmung erfolgen kann, geht in der Zeit vor sich; und weder Stäbe noch Längen sind Gegenstände der reinen Analysis. Dieser Versuch, eine veränderliche Größe in der Analysis aufzuzeigen mißlingt; und ebenso müssen viele andere mißlingen; denn weder Längengrößen, noch Flächengrößen, noch Winkelgrößen, noch Massengrößen sind Gegenstände der Arithmetik. Von allen Größen gehören allein die Zahlen ihr an. Und gerade weil diese Wissenschaft es ganz dahingestellt sein läßt, durch Messung welcher Größen die Zahlen im einzelnen Falle gewonnen sind, ist sie der mannigfachsten Anwendung fähig. Wir fragen also: Sind die Veränderlichen der Analysis veränderliche Zahlen? Was sollten sie auch anders sein, wenn sie überhaupt der Analysis angehören sollen? Wie kommt es aber, daß man fast nie „veränderliche Zahl" sagt, dagegen oft „veränderliche Größe"? Dieser Ausdruck klingt annehmbarer als „veränderliche Zahl"; denn es steigt hierbei der Zweifel auf: gibt es denn veränderliche Zahlen? Behält nicht jede Zahl ihre Eigenschaften unverändert bei? Nun, sagt man wohl, 3 und π sind selbstverständlich unveränderliche Zahlen, Konstante; aber es gibt doch auch veränderliche. Wenn ich z. B. sage „die Zahl, die in Millimetern die Länge dieses Stabes angibt", so benenne ich eine Zahl, und diese ist veränderlich, da der Stab nicht immer dieselbe Länge beibehält; also habe ich mit jenem Ausdrucke eine veränderliche Zahl bezeichnet. Vergleichen wir dies Beispiel mit folgendem! Wenn ich sage „der König dieses Reiches", so bezeichne ich einen Menschen. Vor zehn Jahren war der König dieses Reiches ein Greis, jetzt ist der König dieses Reiches ein Jüngling. Ich habe also mit jenem Ausdrucke einen Menschen bezeichnet, der ein Greis war und nun ein Jüngling ist. Hier muß ein Fehler sein. Der Ausdruck „der König dieses Reiches" bezeichnet ohne Zeitangabe überhaupt keinen Menschen; sobald aber eine Zeitangabe hinzugefügt wird, kann er einen Menschen unzweideutig bezeichnen;

dann ist aber diese Zeitangabe notwendiger Bestandteil des Ausdrucks, und wir erhalten einen andern Ausdruck, wenn wir eine andere Zeitangabe machen. Wir haben also in unsern beiden Sätzen gar nicht dasselbe Subjekt der Aussage. Ebenso bezeichnet der Ausdruck „die Zahl, die in Millimetern die Länge dieses Stabes angibt“, ohne Zeitangabe gar keine Zahl. Wenn eine Zeitangabe hinzugefügt wird, kann eine Zahl, z. B. 1000, dadurch bezeichnet werden; diese ist dann aber unveränderlich. Bei einer andern Zeitangabe erhalten wir einen andern Ausdruck, der nun auch eine andere Zahl, z. B. 1001, bezeichnen kann. Wenn wir sagen: „Vor einer halben Stunde war die Zahl, die in Millimetern die Länge dieses Stabes angab, eine Kubikzahl; jetzt ist die Zahl, die in Millimetern die Länge dieses Stabes angibt, keine Kubikzahl“, so haben wir gar nicht dasselbe Subjekt der Aussage. Die 1000 hat sich nicht etwa zur 1001 aufgebläht, sondern ist durch sie ersetzt worden. Oder ist etwa die Zahl 1000 dieselbe wie die Zahl 1001, nur mit anderem Gesichtsausdrucke? Wenn sich etwas verändert, so haben wir nacheinander verschiedene Eigenschaften, Zustände an demselben Gegenstande. Wäre es nicht derselbe, so hätten wir gar kein Subjekt, von dem wir die Veränderung aussagen könnten. Ein Stab dehnt sich durch Erwärmung aus. Während dies vorgeht, bleibt er derselbe. Wenn er statt dessen weggenommen und durch einen längeren ersetzt würde, so könnte man nicht sagen, daß er sich ausgedehnt habe. Ein Mensch wird älter; aber wenn wir ihn nicht trotzdem als denselben anerkennen könnten, hätten wir nichts, von dem wir das Altern aussagen könnten. Wenden wir das auf die Zahl an! Was bleibt dasselbe, wenn eine Zahl sich verändert? Nichts! Folglich verändert sich die Zahl gar nicht; denn wir haben nichts, von dem wir die Veränderung aussagen könnten. Eine Kubikzahl wird nie zu einer Primzahl und eine Irrationalzahl wird nie rational.

Es gibt also keine veränderlichen Zahlen und das wird dadurch bestätigt, daß wir keine Eigennamen für veränderliche Zahlen haben. Der Versuch ist uns mißlungen, mit dem Ausdrucke „die Zahl, die in Millimetern die Länge dieses Stabes angibt“, eine veränderliche Zahl zu bezeichnen. Aber bezeichnen wir nicht mit „x“, „y“, „z“ veränderliche Zahlen?

Man gebraucht wohl diese Redeweise; aber diese Buchstaben sind nicht Eigennamen veränderlicher Zahlen, wie „2“ und „3“ Eigennamen konstanter Zahlen sind; denn die Zahlen 2 und 3 unterscheiden sich in angebbarer Weise, wodurch aber unterscheiden sich die mit „x“ und mit „y“ angeblich bezeichneten Veränderlichen? Das ist nicht zu sagen. Wir können nicht angeben, welche Eigenschaften x habe, und welche davon abweichende Eigenschaften y habe. Wenn wir mit den Buchstaben überhaupt etwas verbinden, so ist es bei beiden dieselbe verschwommene Vorstellung. Wo scheinbar Unterschiede erscheinen, handelt es sich um Anwendungen; aber von solchen sprechen wir hier nicht. Da wir nicht vermögen, jede Veränderliche in ihrer Besonderheit aufzufassen, können wir den Veränderlichen keine Eigennamen beilegen.

Einige der angeführten Schwierigkeiten hat Hr. E. Czuber zu vermeiden gesucht.[1] Um die Zeit loszuwerden, erklärt er die Veränderliche als eine unbestimmte Zahl. Aber gibt es unbestimmte Zahlen? Sind die Zahlen einzuteilen in bestimmte und unbestimmte? Gibt es unbestimmte Menschen? Muß nicht jeder Gegenstand bestimmt sein? Aber ist nicht die Zahl n unbestimmt? Die Zahl n kenne ich gar nicht. „n“ ist nicht der Eigenname irgend einer Zahl, weder einer bestimmten noch einer unbestimmten. Und doch sagt man zuweilen „die Zahl n“. Wie ist das möglich? Solcher Ausdruck muß im Zusammenhang betrachtet werden. Nehmen wir ein Beispiel! „Wenn die Zahl n gerade ist, so ist $\cos n\pi = 1$.“ Hier hat nur das Ganze einen Sinn, weder der Bedingungssatz für sich noch der Folgesatz für sich. Die Frage, ob die Zahl n gerade sei, kann gar nicht beantwortet werden, ebensowenig, ob $\cos n\pi = 1$ sei. Dazu müßte „n“ ein Eigenname einer Zahl sein, die dann notwendig eine bestimmte wäre. Man schreibt den Buchstaben „n“, um Allgemeinheit zu erzielen. Voraussetzung ist dabei, daß wenn man ihn durch den Eigennamen einer Zahl ersetzt, sowohl der Bedingungssatz als auch der Folgesatz einen Sinn erhält.

Freilich kann man hier von Unbestimmtheit reden; doch

1) Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung. Leipzig, Teubner, 1. § 2.

st „unbestimmt“ hier kein Beiwort zu „Zahl“, sondern ein Adverb etwa zu „andeuten“. Man kann nicht sagen, daß „n“ eine unbestimmte Zahl bezeichne, wohl aber, daß es Zahlen unbestimmt andeute. Und so ist es immer, wo Buchstaben in der Arithmetik gebraucht werden, mit Ausnahme der wenigen Fälle (π, e, i), wo sie als Eigennamen auftreten; dann bezeichnen sie aber bestimmte, unveränderliche Zahlen. Es gibt also keine unbestimmte Zahlen, und dieser Versuch des Hrn. Czuber ist mißlungen.

Zweitens sucht er dem Mangel abzuhelfen, daß man keine Veränderliche von andern unterscheidend fassen kann. Er nennt die Gesamtheit der Werte, die eine Variable annehmen kann, den Bereich der Variablen und sagt: „Die Variable x gilt als definiert, wenn von jeder reellen Zahl, die man bezeichnet, festgesetzt werden kann, ob sie dem Bereiche angehört oder nicht“. Sie gilt als definiert; aber ist sie es auch? Da es keine unbestimmte Zahlen gibt, ist es unmöglich, irgendeine unbestimmte Zahl zu definieren. Der Bereich wird als das die Variable Kennzeichnende hingestellt. Danach hätten wir bei demselben Bereiche dieselbe Variable. Folglich wäre bei der Gleichung „$y = x^2$“ y dieselbe Variable wie x, wenn der Bereich von x der der positiven Zahlen ist.

Dieser Versuch muß als gescheitert betrachtet werden, zumal der Ausdruck „eine Variable nimmt einen Wert an“ ganz unklar ist. Eine Variable soll eine unbestimmte Zahl sein. Wie macht es nun eine unbestimmte Zahl, eine Zahl anzunehmen; denn der Wert ist offenbar eine Zahl. Nimmt etwa auch ein unbestimmter Mensch einen bestimmten an? Sonst sagt man wohl, daß ein Gegenstand eine Eigenschaft annehme; hier muß die Zahl beide Rollen spielen; als Gegenstand wird sie Variable oder veränderliche Größe, als Eigenschaft wird sie Wert genannt. Darum also zieht man das Wort „Größe“ dem Worte „Zahl“ vor, weil man sich darüber täuschen muß, daß die veränderliche Größe und der Wert, den sie angeblich annimmt, im Grunde dasselbe sind, daß man gar nicht den Fall hat, wo ein Gegenstand nacheinander verschiedene Eigenschaften annimmt, daß also von Veränderung in keiner Weise die Rede sein kann.

Hinsichtlich der Veränderlichen hat sich uns folgendes

ergeben. Veränderliche Größen können zwar anerkannt werden, gehören aber nicht der reinen Analysis an. Veränderliche Zahlen gibt es nicht. Das Wort „Veränderliche" hat mithin in der reinen Analysis keine Berechtigung.

Wie gelangen wir nun von der Variabeln zur Funktion? Dies wird wohl im wesentlichen immer in derselben Weise geschehen, und wir folgen darum der Darstellung des Hrn. Czuber, er schreibt im § 3:

„Wenn jedem Wert der reellen Variabeln x, welcher ihrem Bereiche angehört, eine bestimmte Zahl y zugeordnet ist, so ist y im allgemeinen auch als Variable definiert und wird eine *Funktion der reellen Variabeln* x genannt. Man drückt diesen Sachverhalt durch eine Gleichung von der Form $y = f(x)$ aus."

Hier fällt zunächst auf, daß y eine bestimmte Zahl genannt wird, während es doch als Variable eine unbestimmte sein müßte. y ist weder eine bestimmte, noch eine unbestimmte Zahl; sondern das Zeichen „y" ist fehlerhafterweise mehreren Zahlen beigelegt worden, und nachher wird doch so gesprochen, als ob es nur eine einzige wäre. Einfacher und klarer wäre der Fall wohl so darzustellen. Jeder Zahl eines x-Bereiches ist eine Zahl zugeordnet. Die Gesamtheit dieser Zahlen nenne ich den y-Bereich. Freilich haben wir so zwar einen y-Bereich, aber kein y, von dem wir sagen könnten, daß es eine Funktion der reellen Variabeln x sei.

Nun scheint die Abgrenzung der Bereiche für die Frage nach dem Wesen der Funktion unwesentlich zu sein. Warum können wir nicht gleich die Gesamtheit der reellen Zahlen oder die Gesamtheit der komplexen Zahlen mit Einschluß der reellen als Bereich annehmen? Der Kern der Sache liegt doch wohl ganz wo anders, nämlich in dem Worte „zugeordnet" verborgen. Nun, woran merke ich, ob die Zahl 5 der Zahl 4 zugeordnet sei? Die Frage ist unbeantwortbar, wenn sie nicht irgendwie ergänzt wird. Und doch scheint es nach der Czuberschen Erklärung so, als ob es für je zwei Zahlen ohne weiteres bestimmt sei, ob die erste der zweiten zugeordnet sei oder nicht. Glücklicherweise fügt Hr. Czuber die Bemerkung hinzu:

„Über das *Gesetz* der Zuordnung, das in allgemeinster Weise durch die *Charakteristik* f angedeutet ist, enthält die obige Definition keine Aussage; es kann in der mannigfachsten Weise festgesetzt sein."

Also die Zuordnung geschieht nach einem Gesetze, und es sind verschiedene solche Gesetze denkbar. Nun dann hat der Ausdruck „y ist eine Funktion von x" keinen Sinn, wenn er nicht durch die Angabe des Gesetzes ergänzt wird, nach dem die Zuordnung geschieht. Dies ist ein Fehler der Definition. Und ist nicht das Gesetz, das die Erklärung als nicht vorhanden behandelt, eigentlich die Hauptsache? Wir bemerken, daß damit die Veränderlichkeit ganz unsern Blicken entschwunden ist, während die Allgemeinheit in unsern Gesichtskreis tritt; denn auf sie deutet das Wort „Gesetz" hin.

Die Unterschiede der Gesetze der Zuordnung werden mit den Unterschieden der Funktionen zusammenhängen, und sie können nicht mehr als quantitative gefaßt werden. Denken wir nur einmal an die algebraischen Funktionen, an die Logarithmusfunktion, an die elliptischen Funktionen, so überzeugen wir uns sofort, daß es sich hier um qualitative Unterschiede handelt; ein Grund mehr, die Funktionen nicht als Veränderliche zu erklären. Wären sie Veränderliche, so wären die elliptischen Funktionen elliptische Veränderliche.

Im allgemeinen drücken wir ein solches Gesetz der Zuordnung durch eine Gleichung aus, auf deren linker Seite der Buchstabe „y" steht, während rechts ein Rechnungsausdruck erscheint, bestehend aus Zahlzeichen, Rechnungszeichen und dem Buchstaben „x", wie z. B.

$$„y = x^2 + 3x"$$

Als solchen Rechnungsausdruck hat man nun die Funktion definiert. In neuerer Zeit ist dieser Begriff zu eng gefunden worden. Indessen wäre dieser Übelstand durch Einführung neuer Zeichen in die arithmetische Zeichensprache wohl zu vermeiden. Schwerer wiegt ein anderer Einwand, daß nämlich der Rechnungsausdruck als Gruppe von Zeichen gar nicht in die Arithmetik gehört. Die formale Theorie, welche als Gegenstände dieser Wissenschaft die Zeichen ausgibt, kann ich wohl als endgültig abgetan ansehen durch meine

Kritik im zweiten Bande meiner Grundgesetze der Arithmetik. Zwischen Zeichen und Bezeichnetem ist nicht immer scharf unterschieden worden, so daß man unter einem Rechnungsausdrucke (*expressio analytica*) halb und halb auch dessen Bedeutung verstanden hat. Was bezeichnet nun „$x^2 + 3x$“? Eigentlich gar nichts, da der Buchstabe „x“ Zahlen nur andeutet, nicht bezeichnet. Ersetzen wir „x“ durch ein Zahlzeichen, so erhalten wir einen Ausdruck, der eine Zahl bezeichnet, also nichts Neues. Wie „x“ selbst deutet „$x^2 + 3x$“ nur an. Dies kann geschehen, um Allgemeinheit auszudrücken, wie in den Sätzen

$$„x^2 + 3x = x \,.\, (x + 3)“,$$

„wenn $x > 0$, so ist $x^2 + 3x > 0$“.

Wo bleibt nun aber die Funktion? Weder der Rechnungsausdruck selbst, noch seine Bedeutung scheint dafür genommen werden zu können. Und doch sind wir wohl nicht gar zu weit vom Richtigen entfernt. Von den Ausdrücken „sin 0“, „sin 1“, „sin 2“ bedeutet jeder eine besondere Zahl; aber wir haben einen gemeinsamen Bestandteil „*sin*“, in dem wir das eigentliche Wesen der Sinusfunktion bezeichnet finden. Dieses „*sin*“ entspricht wohl dem „*f*“, von dem Hr. Czuber sagt, daß es das Gesetz andeute, und zwar ist der Übergang von „*f*“ zu „*sin*“ ähnlich wie der von „*a*“ zu „2“ ein Übergang von einem Zeichen, das andeutet, zu einem Zeichen, das bezeichnet. Demnach würde „*sin*“ ein Gesetz bedeuten. Das stimmt freilich nicht ganz. Das Gesetz scheint uns eher in der Gleichung „$y = \sin x$“ ausgedrückt zu sein, von der das Zeichen „*sin*“ nur ein Teil ist, allerdings der die Besonderheit des Gesetzes kennzeichnende. Und haben wir hier nicht das, was wir suchen, die Funktion? Also wird auch „*f*“ genau genommen eine Funktion andeuten. Und hier kommen wir auf das, wodurch sich die Funktionen von den Zahlen unterscheiden. Das „*sin*“ bedarf nämlich einer Ergänzung durch ein Zahlzeichen, das aber nicht zur Bezeichnung der Funktion gehört. Dies gilt allgemein: das Zeichen einer Funktion ist ungesättigt, bedarf der Ergänzung durch ein Zahlzeichen, das wir dann Argumentzeichen nennen. Wir sehen dies auch beim Wurzelzeichen, beim Logarithmuszeichen. Die Funktionszeichen

können nicht wie die Zahlzeichen auf einer Seite einer Gleichung allein vorkommen, sondern nur ergänzt durch ein Zeichen, das eine Zahl bezeichnet oder andeutet. Was bedeutet nun eine solche Verbindung aus einem Funktionszeichen und einem Zahlzeichen, wie „sin 1", „$\sqrt{1}$", „l 1"? Jedesmal eine Zahl. So erhalten wir Zahlzeichen, die aus zwei ungleichartigen Teilen zusammengesetzt sind, indem der ungesättigte durch den andern ergänzt wird.

Man kann diese Ergänzungsbedürftigkeit durch leere Klammern sichtbar machen, z. B. „sin( )" oder „$(\ )^2 + 3 . (\ )$". Obwohl dies eigentlich das Sachgemäßeste ist und am besten geeignet, der Verwirrung zu wehren, die dadurch entsteht, daß man das Argumentzeichen als Teil des Funktionszeichens ansieht, wird diese Bezeichnung wohl keine Annahme finden.[1] Man kann auch einen Buchstaben zu diesem Zwecke verwenden. Wählen wir als solchen „ξ", so sind „sin ξ" und „$\xi^2 + 3 . \xi$" Zeichen von Funktionen. Es muß dabei aber festgehalten werden, daß „ξ" hier nur die Aufgabe hat, die Stellen kenntlich zu machen, wo das ergänzende Zeichen einzutreten hat. Man wird gut tun, diesen Buchstaben zu keinem anderen Zwecke zu verwenden, also z. B. nicht statt des „x", das in unsern Beispielen zum Ausdrucke der Allgemeinheit dient.

Es ist ein Mangel der gebräuchlichen Bezeichnung des Differentialquotienten, daß der Buchstabe „x" dabei sowohl die Argumentstellen kenntlich machen, als auch zum Ausdrucke der Allgemeinheit dienen soll, wie in der Gleichung

$$„\frac{d \cos \frac{x}{2}}{dx} = -\frac{1}{2} \sin \frac{x}{2}“.$$

Daraus ergibt sich eine Schwierigkeit. Nach den allgemeinen Grundsätzen des Buchstabengebrauchs in der Arithmetik müßte man auf einen besonderen Fall kommen, wenn man für „x" ein Zahlzeichen einsetzt. Aber der Ausdruck

$$„\frac{d \cos \frac{2}{2}}{d2}“$$

1) Sie ist übrigens nur für den Ausnahmefall gemeint, wo man eine Funktion ganz isoliert bezeichnen will. In „sin 2" bezeichnet „*sin*" allein schon die Funktion.

ist unverständlich, weil die Funktion nicht erkennbar ist. Wir wissen nicht, ob sie

$$\cos\frac{(\ )}{2} \quad \text{oder} \quad \cos\frac{2}{(\ )} \quad \text{oder} \quad \cos\frac{(\ )}{(\ )}$$

sei. Dadurch sind wir zu der schleppenden Schreibweise

$$„\left(\frac{d\cos\frac{x}{2}}{dx}\right)_{x=2}“$$

genötigt. Der größere Nachteil ist aber wohl der, daß die Einsicht in das Wesen der Funktion dadurch erschwert wird.

Der Eigentümlichkeit der Funktionszeichen, die wir Ungesättigtkeit genannt haben, entspricht natürlich etwas an den Funktionen selbst. Auch diese können wir ungesättigt nennen und kennzeichnen sie dadurch als grundverschieden von den Zahlen. Freilich ist das keine Definition; aber eine solche ist hier auch nicht möglich.[1] Ich muß mich darauf beschränken, durch einen bildlichen Ausdruck auf das hinzuweisen, was ich meine, und bin dabei auf das entgegenkommende Verständnis des Lesers angewiesen.

Wird eine Funktion durch eine Zahl zu einer Zahl ergänzt, so nennen wir diese den Wert der Funktion für jene als Argument. Man hat sich gewöhnt, die Gleichung „$y = f(x)$“ zu lesen: „y ist eine Funktion von x“. Hierin sind zwei Fehler: erstens übersetzt man das Gleichheitszeichen durch die Kopula; zweitens verwechselt man die Funktion mit ihrem Werte für ein Argument. Aus diesen Fehlern ist die Meinung entstanden, die Funktion sei eine Zahl, wenn auch eine veränderliche oder unbestimmte. Wir haben dagegen gesehen, daß es solche Zahlen überhaupt nicht gibt, und daß die Funktionen von den Zahlen grundverschieden sind.

Das Streben nach Kürze hat viele ungenaue Ausdrücke in die mathematische Sprache eingeführt, und diese haben rückwirkend die Gedanken getrübt und fehlerhafte Definition

1) Die Definition, die H. Hankel in seinen Untersuchungen über die unendlich oft oszillierenden und unstetigen Funktionen (Universitätsprogramm, Tübingen 1870) § 1 gibt, ist wegen eines fehlerhaften Zirkels unbrauchbar, indem sie den Ausdruck „$f(x)$“ enthält, der zu seiner Erklärung das zu Definierende voraussetzt.

zuwege gebracht. Die Mathematik sollte eigentlich ein Muster von logischer Klarheit sein. In Wirklichkeit wird man vielleicht in den Schriften keiner Wissenschaft mehr schiefe Ausdrücke und infolgedessen mehr schiefe Gedanken finden, als in den mathematischen. Niemals sollte man die logische Richtigkeit der Kürze des Ausdrucks opfern. Deshalb ist es von großer Wichtigkeit, eine mathematische Sprache zu schaffen, die mit strengster Genauigkeit möglichste Kürze verbindet. Dazu wird wohl am besten eine Begriffsschrift geeignet sein, ein Ganzes von Regeln, nach denen man durch geschriebene oder gedruckte Zeichen ohne Vermittelung des Lautes unmittelbar Gedanken auszudrücken vermag.

(Eingegangen 28. September 1993.)

---

84. Über den Potentialverlauf bei der unselbständigen Elektrizitätsleitung durch Gase für den Fall des Sättigungsstromes.

Von **H. Starke** in Berlin.

Einteilung der Arten unselbständiger Elektrizitätsleitung in Gasen.

Die uns bekannten Fälle der rein unselbständigen Elektrizitätsleitung in Gasen, d. h. derjenigen Leitung, bei welcher das Leitungsvermögen des Gases durch äußere Mittel, nicht durch die Strömung selbst, erzeugt wird, lassen sich, vom ionentheoretischen Standpunkt aus betrachtet, in zwei Hauptgruppen teilen, deren eine dadurch gekennzeichnet ist, daß Ionenerzeugung im ganzen Raum zwischen den Elektroden vor sich geht, und deren andere die Fälle enthält, in welchen die Ionenerzeugung nur an der Oberfläche einer oder beider Elektroden stattfindet.

Je nachdem beide Arten von Ionen, die positiven und negativen, oder nur die einen derselben vorhanden sind, zerfallen diese Hauptgruppen in eine Reihe von Unterabteilungen, welche durch folgende Arten der Ionenerzeugung gegeben sind:

I. *Volumenionisation.* Im ganzen Volumen des Leitungsraumes werden gleichmäßig Ionen erzeugt. Spezialfälle:

1. Positive und negative Ionen entstehen in gleicher Zahl im ganzen Volumen des Leitungsraumes. (Röntgen-, Becquerelstrahlen, Flammengase, heiße Gase.)

2. Es werden im ganzen Volumen nur Ionen einer Art erzeugt.

a) Nur positive. (Einblasen von Luft durch ein Rohr, in welchem sich ein rotglühender, positiv geladener Platindraht befindet.)

b) Nur negative. (Einblasen von Luft durch ein Rohr, in welchem sich ein negativ geladener, weißglühender Platindraht befindet.)

II. *Oberflächenionisation an den Elektroden.*

1. An der Anode werden positive, an der Kathode negative Ionen frei. (Leitung zwischen zwei glühenden Platindrähten in Luft, wobei der als Kathode dienende weiß glühen muß).

2. An der Anode werden positive Ionen frei. (Anode ein rotglühender Draht in Luft.)

3. An der Kathode werden negative Ionen frei. (Kathode ein glühender Draht in Wasserstoff, weißglühender Draht in Luft, oder eine ultraviolett bestrahlte, photoelektrisch wirksame Elektrode.)

In diese Gruppe II gehören endlich auch noch die Fälle *unsymmetrischer Volumenionisation*, bei welchen Erzeugung beiderlei Ionen nur in unmittelbarer Nähe von beiden Elektroden oder einer derselben stattfindet. Dies geschieht, wenn an zwei gegenüberstehenden Elektrodenplatten bez. an einer derselben eine Flamme oder ein Bündel Röntgenstrahlen entlangstreicht, oder angenähert auch, wenn sich auf den Platten eine Schicht radioaktiver Substanz befindet, welche stark absorbierbare α-Strahlen aussendet. Diese Fälle verhalten sich bezüglich der Leitung ähnlich wie die Fälle 1 bez. 2 oder 3, weil von den an einer Elektrode erzeugten Ionen nur diejenigen eines, nämlich des dem Vorzeichen der Elektrode gleichen Vorzeichens die Leitung von der Elektrode weg übernehmen.

Berechnung des Potentialverlaufs und der räumlichen Dichte freier Elektrizität in den genannten Fällen von Gasleitung für den Fall des Sättigungsstromes.

Präzisierung der Aufgabe. Vereinfachende Annahmen: Fehlen von Rekombination, Neubildung durch Stoß und Beschleunigung der Ionen.

Im folgenden soll die Verteilung freier Elektrizität und der durch sie bedingte Verlauf des Potentialgradienten zwischen den Elektroden für die eben erwähnten Arten der Elektrizitätsleitung berechnet werden. Es soll dabei angenommen werden, wir hätten eine geradlinige Strömung zwischen zwei einander gegenüberstehenden großen Elektrodenplatten vor uns, so daß also das Potential als nur von einer Koordinate, welche senkrecht auf den Elektrodenplatten ist, abhängig betrachtet werden darf. Es soll ferner der vereinfachte Fall angenommen werden,

es würden alle Ionen zur Stromleitung verbraucht, d. h. es fände keine Rekombination von Ionen statt. Diese Annahme gilt dann genau, wenn der Sättigungsstrom erreicht ist. Die Stromstärke muß dann auf alle Fälle, sowohl bei Volumen- wie bei Oberflächenionisation, vollständig unabhängig von der Potentialdifferenz der Elektroden sein, sobald die Ionisation selbst, d. h. die Zahl der pro sec erzeugten Ionen nicht etwa durch das Feld geändert wird.

Dies findet für sehr hohe Potentiale bekanntlich statt, indem die Stromstärke bei einer gewissen Feldstärke wieder zu wachsen beginnt. Die Erklärung hierfür ist durch J. J. Thomson gegeben worden. Der Strom selbst erzeugt im Gasvolumen neue Ionen beiderlei Vorzeichens, indem die in ihm bewegten Ionen durch Anprall an Gasmoleküle, wie man sagt durch „Ionenstoß", neue Ionen erzeugt. Dadurch verliert der Strom aber seinen „unselbständigen" Charakter. In dem Falle einer Ionenerzeugung an der Oberfläche einer Elektrode durch irgend einen an der Grenze der Elektrode gegen das umgebende Gas stattfindenden Vorgang, wie z. B. bei dem Freiwerden negativer Teilchen aus bestrahltem, photoelektrisch empfindlichem Metall, kann dieses Freiwerden auch von der Feldstärke an der Oberfläche abhängen und dadurch eine Veränderlichkeit des Stromes mit der Potentialdifferenz der Elektroden trotz erreichten Sättigungsstromes bewirken. Dies hat auf die kommenden Betrachtungen keinen Einfluß. Bedingung für dieselben ist nur die Existenz des Sättigungsstromes, d. h. das Fehlen einer Wiedervereinigung von Ionen, und ein rein unselbständiger Charakter der Strömung, d. h. das Fehlen einer Bildung von neuen Ionen infolge einer erlangten Grenzgeschwindigkeit bereits bestehender. Ferner ist in den Betrachtungen durchweg das Fehlen einer Beschleunigung der Ionen, d. h. es ist immer ihre Geschwindigkeit der Feldstärke proportional angenommen worden, eine Annahme, welche erst bei niederen Drucken ihre Berechtigung verliert.

I. Fall. Im ganzen Volumen des Leitungsraumes zwischen zwei Platten A und B mit dem Abstand l werden gleichmäßig Ionen erzeugt, und zwar pro Sekunde und ccm N_p positive, N_n negative; ihre Ladung sei e, ihre Geschwindigkeiten pro

Volt/cm v_p, v_n. Dieser allgemeine Fall findet statt, wenn man irgendwie beliebig ionisirte Luft zwischen die Platten bläst, so daß der Raum gleichmäßig erfüllt ist.[1])

In einem Volumenelement in der Entfernung x von der Anodenplatte mögen sich + und — Ionen von der im stationären Zustand unveränderlichen Dichte n_p und n_n befinden. Das Potential an der Stelle des Volumenelementes sei V. Dann sind die Stromstärken pro qcm i_p und i_n, welche durch die Bewegung der positiven bez. negativen Teilchen an der Stelle des Volumenelementes entstehen, gegeben durch:

$$(1)\qquad \begin{cases} i_p = n_p v_p e \dfrac{dV}{dx} = N_p x e, \\ i_n = n_n v_n e \dfrac{dV}{dx} = N_n (l - x) e. \end{cases}$$

Es folgt hieraus:

$$(2)\qquad n_p = \frac{N_p x}{v_p \dfrac{dV}{dx}}; \quad n_n = \frac{N_n (l - x)}{v_n \dfrac{dV}{dx}},$$

$$(3)\qquad \frac{n_p}{n_n} = \frac{N_p}{N_n} \frac{x}{l - x} \frac{v_n}{v_p},$$

$$(4)\qquad n_p - n_n = \frac{N_p x v_n - N_n l v_p + N_n x v_p}{v_p v_n \dfrac{dV}{dx}} = \frac{\varrho}{e},$$

wo ϱ die räumliche Dichte freier Elektrizität. Diese letztere ist aber mit der Änderung des Potentialgradienten durch die Poissonsche Gleichung verbunden, welche sich in diesem Fall auf die einfache Form reduziert:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi\varrho.$$

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß V in Richtung der positiven x abnimmt, also dV/dx negativ ist, lassen wir das negative Vorzeichen fort und schreiben:

$$(5)\qquad \frac{d^2 V}{dx^2} = 4\pi\varrho.$$

Diese Gleichung besagt dann, daß an einer Stelle, wo der absolute Wert des Gefälles mit wachsendem x abnimmt, sich

1) Dieser Fall ist bereits von J. J. Thomson allgemein behandelt worden. Seine Berechnung ist hier wegen der Gegenüberstellung der Ergebnisse mit denen des Fall II durchgeführt.

freie negative, wo er zunimmt, freie positive Elektrizität befindet.

Die Gleichungen (4) und (5) bestimmen das Potentialgefälle durch die Gleichung:

$$(5') \qquad \frac{d\left(\frac{dV}{dx}\right)^2}{dx} = \frac{8\pi e[(N_p v_n + N_n v_p)x - N_n l v_p]}{v_p v_n} = Cx - C',$$

wo

$$C = 8\pi e\left(\frac{N_p}{v_p} + \frac{N_n}{v_n}\right),$$

$$C' = 8\pi e \frac{N_n l}{v_n}.$$

Die Integration der Gleichung (5) ergibt:

$$(6) \qquad \left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{C}{2}x^2 - C'x + C''.$$

Ferner ist:

$$(7) \qquad \frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{Cx - C'}{2\sqrt{\frac{C}{2}x^2 - C'x + C''}} = 4\pi\varrho.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen kann man den Verlauf des Potentialgradienten und der räumlichen Dichte freier Elektrizität direkt ablesen. Gleichung (6) ist diejenige einer Hyperbel. Die Kurve, welche dV/dx als Funktion des Ortes darstellt, ist eine Hyperbel, welche ihren Scheitelpunkt an der Stelle $x = C'/C$ hat. Es ist die Stelle kleinsten Potentialgefälles.

An derselben Stelle ist die räumliche Dichte freier Elektrizität gleich Null. Für größere x, d. h. von der positiven Platte aus jenseits des Scheitelpunktes ist die räumliche Dichte positiv, die positiven Ionen sind im Überschuß.

Für kleinere x gilt dasselbe von den negativen Ionen. Die Kurve, welche den Verlauf des Potentials zwischen den Platten darstellt, hat an der Stelle $x = C'/C$ einen Wendepunkt.

Die Stelle ist gegeben durch:

$$x = \frac{C'}{C} = \frac{N_n l v_p}{N_p v_n + N_n v_p}$$

oder:

$$\frac{x}{l - x} = \frac{N_n v_p}{N_p v_n}.$$

Von vorwiegendem Interesse ist der

erste Spezialfall: Erfolgt die Ionisation zwischen den Platten, wie im Fall der Röntgenstrahlen, so werden pro ccm gleichviel negative und positive Ionen erzeugt. Es ist $N_n = N_p$ also:

$$\frac{x}{l - x} = \frac{v_p}{v_n},$$

d. h. *die Abstände des Wendepunktes in der Potentialkurve von der positiven und negativen Platte verhalten sich wie die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen. Die Lage des Wendepunktes ist unabhängig von der Stärke N der Ionisierung, d. h. von der Intensität der Röntgenstrahlen.*

Je größer z. B. die Geschwindigkeit der negativen Ionen ist, desto weiter rückt der Wendepunkt in der Potentialkurve, d. h. der Scheitelpunkt der den Verlauf des Potentialgradienten darstellenden Hyperbel, von der Kathode fort, und desto steiler wird daher der Potentialfall an der Kathode, und desto flacher derjenige an der Anode.

Die Kurve des Potentialverlaufs zwischen zwei Platten, welche sich in röntgenbestrahlter Luft befinden, hat C. D. Child festgestellt. Der Wendepunkt ist von der negativen Platte weiter entfernt als von der positiven, der Potentialfall steiler an der Kathode als an der Anode. Die Geschwindigkeit der negativen Teilchen ist also die größere.

Von wesentlich geringerer Bedeutung ist der

zweite Spezialfall, daß in jedem ccm des leitenden Raumes nur Ionen einer Art, N_p oder N_n pro sec an Zahl, neu geschaffen werden. Dies kann nur durch Ionenzufuhr von außen geschehen. Die Stromstärke des im Fall der Zufuhr von nur positiven Ionen von der Anodenplatte *B* nach *A* gerichteten Stromes nimmt dabei von *B* nach *A* hin von Null bis zu dem Wert

$$I = N_p l e$$

an der Platte *A* linear zu. An einer Stelle, welche die Entfernung x von *B* hat, ist

$$i = N_p x e = n_p v_p \frac{d V}{d x} e$$

und:

$$n_p = \frac{N_p x}{v_p \frac{dV}{dx}} = \frac{1}{4\pi e} \frac{d^2 V}{dx^2},$$

daher:

(5a)
$$\frac{d\left(\frac{dV}{dx}\right)^2}{dx} = \frac{8\pi e N_p}{v_p} x = C x,$$

wo

$$C = 8\pi e \frac{N_p}{v_p}.$$

Es folgt durch Integration:

(6a)
$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = \frac{C}{2} x^2 + C'',$$

(7a)
$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{Cx}{2\sqrt{\frac{C}{2} x^2 + C''}}.$$

Die Gleichungen (5a) bis (7a) folgen aus den entsprechenden Gleichungen (5) bis (7) des allgemeineren Falles durch Einsetzen von $N_n = 0$.

Der Verlauf von dV/dx ist der einer Hyperbel, welche ihren Scheitelpunkt für $x = 0$ also an der Anodenplatte hat. C'' ist das Quadrat des Gefälles dicht an der Anode, also positiv. An der Anode ist $d^2V/dx^2 = 0$, also die räumliche Dichte freier Elektrizität gleich Null. Der Potentialfall ist an der Kathode am größten, wie auch die Dichte positiver Ionen. Die Potentialkurve hat keinen Wendepunkt. Dieser ist in die Anode gerückt.

Den Fall des Vorhandenseins nur negativer Ionen erhält man durch Einsetzen von $N_p = 0$ in die Gleichungen (5) bis (7). Auch hier ist der Verlauf der Kurve des Potentialgradienten eine Hyperbel, welche ihren Scheitelpunkt indessen in der Kathode hat. Der größte Potentialfall ist an der Anode, ebenso die größte Dichte negativer Ionen.

II. Fall. Es findet nur an der Oberfläche der Elektroden Ionisation statt, derart, daß pro qcm und Sekunde aus der Anode N_p positive, aus der Kathode N_n negative Ionen erzeugt werden. Oder es findet in sehr dünner Gasschicht dicht an den Oberflächen der Elektroden Ionenerzeugung statt, so daß an der Anode N_p positive und negative, an der Kathode N_n

positive und negative Ionen erzeugt werden. Es gelangen in diesem Fall in den Raum zwischen den Elektroden nur die Ionen, welche ein dem Vorzeichen der Elektrode, an welcher sie entstehen, gleiches Vorzeichen haben (s. Einleitung).

Dieser Fall unterscheidet sich prinzipiell von dem vorigen dadurch, daß es die Kontinuitätsbedingung hier erfordert, daß im Fall der stationären Strömung sowohl i_p als i_n sich mit dem Ort nicht verändern, sondern an jeder Stelle zwischen den Platten gleiche Werte haben. Die positive Stromstärke i_p und die negative i_n haben nämlich in jedem beliebig gelegenen Volumenelement die Werte

$$(1)\qquad \begin{cases} i_p = n_p v_p e \dfrac{dV}{dx} = N_p e, \\ i_n = n_n v_n e \dfrac{dV}{dx} = N_n e. \end{cases}$$

Es folgt hieraus für die Zahlen n_p, n_n der in einem beliebig gelegenen Raumelement vorhandenen positiven bez. negativen Ionen:

$$(2)\qquad \begin{cases} n_p = \dfrac{N_p}{v_p \dfrac{dV}{dx}}, \\ n_n = \dfrac{N_n}{v_n \dfrac{dV}{dx}} \end{cases}$$

und für ihr Verhältnis und ihre Differenz:

$$(3)\qquad \frac{n_p}{n_n} = \frac{N_p}{N_n} \frac{v_n}{v_p}$$

$$(4)\qquad n_p - n_n = \frac{1}{\dfrac{dV}{dx}} \left(\frac{N_p}{v_p} - \frac{N_n}{v_n} \right) = \frac{1}{4\pi e} \frac{d^2 V}{dx^2}.$$

Aus der letzten Gleichung folgt:

$$(5)\qquad \frac{d\left(\dfrac{dV}{dx}\right)^2}{dx} = 8\pi e \left(\frac{N_p}{v_p} - \frac{N_n}{v_n} \right) = C,$$

und durch Integration:

$$6)\qquad \left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = Cx + C'.$$

Aus den Gleichungen ist folgendes ersichtlich:

Im allgemeinsten Fall, daß eine verschiedene Anzahl positiver und negativer Ionen produziert wird, deren Geschwindigkeiten auch verschieden sind, ändert sich das Gefälle zwischen den Platten mit dem Ort. Die Gleichung, welche das Gefälle als Funktion des Ortes darstellt, ist die einer Parabel, der Differentialquotient

$$\frac{d\left(\frac{dV}{dx}\right)^2}{dx}$$

ist eine konstante Größe. Er ist positiv, d. h. das Gefälle nimmt von der Anode aus nach der Kathode hin zu, wenn

$$\frac{N_p}{v_p} > \frac{N_n}{v_n},$$

im entgegengesetzten Fall nimmt das Gefälle ab. Im ersteren Falle ist im ganzen Raum ein Überschuß von positiven, im letzteren ein solcher von negativen Ionen.

Im Falle

$$\frac{N_p}{v_p} = \frac{N_n}{v_n}$$

ist das Gefälle konstant und in jedem Volumenelement gleich viel positive und negative Ionen.

Man sieht daraus, daß, wenn auch gleichviel, oder gar mehr negative als positive Ionen erzeugt werden, doch überall zwischen den Elektroden ein Überschuß von positiven Ionen, nirgends ein solcher der negativen vorhanden sein kann, nämlich dann, wenn die Geschwindigkeit der negativen Teilchen entsprechend größer ist als diejenige der positiven. Der Potentialverlauf zwischen den Elektroden ist dann so, daß das größere Gefälle an der Kathode liegt, und das Gefälle allmählich nach der Anode hin abnimmt. In dem speziellen Fall, daß an beiden Elektroden gleichviel positive und negative Teilchen erzeugt werden $N_p = N_n$, braucht nur $v_n \gtreqless v_p$ zu sein, um im ganzen Raum die positiven oder negativen Ionen vorwiegen zu lassen. Bei gleicher Ionengeschwindigkeit sind dann keine räumlichen Ladungen vorhanden, das Gefälle konstant.

Die Gleichungen (2) und (3) zeigen, daß das Verhältnis der Zahlen positiver und negativer Ionen unter allen Umständen überall dasselbe ist, daß aber dasselbe von den Zahlen selbst nur

im Fall konstanten Potentialgefälles gilt. Sonst nimmt die Dichtigkeit beider Ionenarten nach der Elektrode, an welcher das Gefälle herrscht, ab. Die Leitfähigkeit ist dort gering.

Die Besprechung des Potentialverlaufs in den Spezialfällen, daß nur positive oder nur negative Ionen an einer der Elektroden erzeugt werden, ist schnell erledigt. Der Charakter desselben bleibt der gleiche; ein Fehlen von z. B. positiven Ionen ($N_p = 0$) bewirkt dasselbe wie eine sehr große Geschwindigkeit derselben. Der Potentialfall liegt an der Anode (Fall des photoelektrischen Stromes. Versuche, die ich darüber anstellte, entsprachen dieser Erwartung). Ein Fehlen von negativen Ionen bewirkt dasselbe wie eine große Geschwindigkeit derselben (Fall des Potentialverlaufs zwischen einem rotglühenden Platindrahtgeflecht als Anode und einer gegenübergestellten Metallplatte als Kathode. Messungen, welche ich über diesen Fall anstellte, ergaben, daß der Fall an der Kathode liegt.

Ganz derselbe ist der Potentialverlauf bei der unsymmetrischen Volumenionisation. Für den Fall, daß die einer Platte benachbarte Schicht mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen ionisiert wird, hat Hr. E. Rutherford, für den Fall, daß an einer Platte eine Flamme entlang streicht, Hr. C. D. Child den Potentialverlauf bestimmt. In beiden Fällen nimmt der Potentialgradient nach der Platte hin, an welcher *nicht* die Ionisation stattfindet, zu. Das Hauptgefälle des Potentials liegt also an der außerhalb des Ionisationsherdes befindlichen Elektrode.

Von Interesse ist der Fall der Elektrizitätsleitung in Flammen, weil hier die Meinungen auseinander gehen, ob Oberflächenionisation an den Elektroden oder Volumendissoziation im ganzen Flammeninneren stattfindet. Jedenfalls ist die Geschwindigkeit des negativen Ions, welches mit dem Elektron identisch zu sein scheint, unverhältnismäßig größer als die des positiven Ions. Dann hat aber der Potentialverlauf Ähnlichkeit in den beiden Fällen, nur verläuft der Potentialgradient im Falle der Oberflächenionisation bei Sättigungsstrom parabolisch und im Falle der Volumendissoziation hyperbolisch. Auch muß im letzteren Falle noch eine geringe Zunahme des Gefälles an der Anode stattfinden, wenn nicht das Ge-

schwindigkeitsverhältnis unendlich wird. Meine Anschauungen über die Natur der Flammenleitung und die Gründe, welche nach meiner Ansicht für eine Erzeugung der Ionen im gesamten Flammenvolumen sprechen, gedenke ich demnächst an anderer Stelle mitzuteilen.[1])

Zusammenfassung der Hauptpunkte.

Bei der zwei- und einionigen Volumenleitung ist die den Verlauf des Potentialgradienten zwischen zwei Platten darstellende Kurve eine Hyperbel; bei der Leitung durch Ionen, welche an der Oberfläche der Elektroden entstehen, eine Parabel.

Ein Wendepunkt der Potentialkurve existiert nur bei der zweiionigen Volumenionisierung, nie bei Oberflächenionisation.

Bei der zweiionigen Leitung durch Ionen, welche an der Oberfläche der Elektroden entstehen, ist auch bei gleicher erzeugter Anzahl derselben im *ganzen* Leitungsraum ein Überschuß der einen Ionen, nämlich derjenigen von kleinerer Beweglichkeit vorhanden.

Wenn gleichviel positive und negative Ionen erzeugt werden, und die Beweglichkeiten beider Ionenarten die gleichen sind, so ist der Verlauf des Potentials zwischen den Platten bei Oberflächenionisation ein linearer, mithin nirgends ein Überschuß einer Ionenart. Bei Volumenionisation hat die Potentialkurve an beiden Elektroden steile Abfälle und in der Mitte zwischen den Platten einen Wendepunkt. An jeder Elektrode ist also ein Überschuß der Ionen des demjenigen der Elektrode entgegengesetzten Vorzeichens.

Diese Resultate gelten unter den am Anfang genannten Annahmen.

Berlin, Physik. Institut d. Universität, September 1903.

1) Zusatz bei der Korrektur: Ist inzwischen geschehen. Siehe Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **5**, 364, 1903; **6**, 29, 1904.

(Eingegangen 28. September 1903.)

85. Über die elektromagnetischen Feldgleichungen innerhalb bewegter elektrischer Massen.

Von **Emil Kohl** in Wien.

In einer früheren Arbeit [1]) hat der Verfasser gezeigt, daß sich die Gleichungen für das elektromagnetische Feld, welches von einem Systeme bewegter elektrischer Massen in einem festen Punkte (x, y, z) des umgebenden ruhenden Äthers erzeugt wird, unmittelbar aus jenen Gleichungen gewinnen lassen, welche Boltzmann [2]) in seinem Lehrbuche der Maxwellschen Theorie entwickelt hat. Bezeichnet man mit P, Q, R die Komponenten der dielektrischen Verschiebungskraft (elektrisierenden Kraft), mit α, β, γ die Komponenten der magnetischen Kraft im Punkte (x, y, z), mit $\mathfrak{V}$ die Lichtgeschwindigkeit im freien Äther, so wurde dort bewiesen, daß man ein den allgemeinen Maxwellschen Gleichungen genügendes System erhält, wenn man setzt:

$$(1)\quad \begin{cases} P = -\dfrac{\partial U}{\partial x} - \dfrac{1}{\mathfrak{V}}\dfrac{\partial F}{\partial t}, \quad Q = -\dfrac{\partial U}{\partial y} - \dfrac{1}{\mathfrak{V}}\dfrac{\partial G}{\partial t}, \\ R = -\dfrac{\partial U}{\partial z} - \dfrac{1}{\mathfrak{V}}\dfrac{\partial H}{\partial t}, \end{cases}$$

$$(2)\quad \alpha = \frac{\partial G}{\partial z} - \frac{\partial H}{\partial y}, \ \beta = \frac{\partial H}{\partial x} - \frac{\partial F}{\partial z}, \ \gamma = \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{\partial G}{\partial x},$$

wobei

$$(3)\quad \begin{cases} U = \displaystyle\int \frac{\sigma \frac{\partial \omega}{\partial t}}{r}\, d\tau, \quad F = \int \frac{\sigma c_x \frac{\partial \omega}{\partial t}}{\mathfrak{V} r}\, d\tau, \quad G = \int \frac{\sigma c_y \frac{\partial \omega}{\partial t}}{\mathfrak{V} r}\, d\tau, \\ H = \displaystyle\int \frac{\sigma c_z \frac{\partial \omega}{\partial t}}{\mathfrak{V} r}\, d\tau, \quad \left(\omega = t - \frac{r}{\mathfrak{V}}\right) \end{cases}$$

bedeutet. Hierbei sind unter c_x, c_y, c_z die Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Teilchen mit den elektrischen Dichten σ verstanden, während r den Abstand jedes Teilchens von dem festen Punkte (x, y, z) zu jener Zeit bedeutet, innerhalb welcher

---

1) Ann. d. Phys. **11.** p. 515—528. 1903.

2) L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes. II. Teil. Leipzig 1893; pag. 17, 18.

dasselbe in seine Lage zur Zeit t, die elektromagnetische Bewegung aber zum Punkte (x, y, z) fortgeschritten ist; das Zeichen $\partial / \partial t$ wurde an Stelle von $d / d t$ gewählt, um anzudeuten, daß die Differentiation nach der Zeit bei fixer räumlicher Lage des Punktes (x, y, z) durchzuführen ist. Diese Gleichungen hat zuerst Wiechert[1]) aus der Elektronentheorie abgeleitet, sie können aber auch, wie erwähnt, unmittelbar aus den Boltzmannschen Ausdrücken mittels der mathematischen Eigenschaften der Funktionen U, F, G, H gewonnen werden.

Es werde nun ein im freien Äther in beliebiger Bewegung begriffenes System elektrischer Massen betrachtet und die Frage nach den Feldgleichungen für die Punkte innerhalb dieser Massen gestellt. Über die Form, unter welcher man sich diese Massen zu denken hat, werde keinerlei Voraussetzung gemacht; man kann sie sich als elektrische Atome, Elektronen vorstellen, oder aber auch als ein den Raum kontinuierlich erfüllendes Fluidum auffassen.

Zunächst ist zu bemerken, daß zwischen den Funktionen U, F, G, H die Beziehung

$$\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} + \frac{\partial H}{\partial z} = - \frac{1}{\mathfrak{V}} \frac{\partial U}{\partial t} \tag{4}$$

besteht, da dies von den einzelnen Gliedern in den Integralausdrücken (3) durch unmittelbare Ausrechnung in der bezogenen Arbeit nachgewiesen wurde. Ferner wurde in einer späteren Arbeit[2]) gezeigt, daß

$$\int_O P\, d y\, d z + Q\, d x\, d z + R\, d x\, d y = 4 \pi e \tag{5}$$

ist, wobei e die innerhalb der geschlossenen Fläche O befindliche elektrische Masse darstellt, von welchen übrigens vorausgesetzt werden muß, daß sie unzusammendrückbar ist, also ihre Dichte während der Bewegung nicht ändert. Nimmt man als O ein unendlich kleines Parallelepiped mit den Seiten $d x$, $d y$, $d z$ innerhalb des in Bewegung begriffenen elektrischen Massensystems an, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (4) aus (1)

1) E. Wiechert, Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles, série II. 5. p. 549–573. 1900.

2) Ann. d. Phys. 12. p. 842–848. 1903.

$$\Delta\left(\frac{\sigma\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{r}\right)-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2}{\partial\,t^2}\left(\frac{\sigma\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{r}\right)=-4\,\pi\,\sigma\,,$$

also durch Summierung über den ganzen Raum

$$\Delta\,U-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2\,U}{\partial\,t^2}=-4\,\pi\,\sigma\,, \tag{6}$$

da für die außerhalb dieses Parallelepipeds liegenden Teilchen

$$\Delta\left(\frac{\sigma\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{r}\right)-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2}{\partial\,t^2}\left(\frac{\sigma\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{r}\right)=0$$

ist, diese also keinen Beitrag zur Differenz auf der linken Seite von (6) liefern.

Weiter wurde in der ersterwähnten Arbeit bewiesen, daß die Gleichung besteht:

$$\Delta\left(\frac{\sigma\,c_\nu\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{\mathfrak{B}\,r}\right)-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2}{\partial\,t^2}\left(\frac{\sigma\,c_\nu\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{\mathfrak{B}\,r}\right)=\frac{c_\nu}{\mathfrak{B}}\left(\Delta\,\frac{\sigma\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{r}-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2}{\partial\,t^2}\frac{\sigma\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{r}\right),\;(\nu=x,y,z)\,,$$

also, wenn der Punkt innerhalb des Parallelepipeds liegt,

$$\Delta\left(\frac{\sigma\,c_\nu\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{\mathfrak{B}\,r}\right)-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2}{\partial\,t^2}\left(\frac{\sigma\,c_\nu\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}}{\mathfrak{B}\,r}\right)=-4\,\pi\,\sigma\,\frac{c_\nu}{\mathfrak{B}}\,;$$

diese Beziehung liefert durch Summierung über den ganzen Raum unter Beachtung der bei (6) gemachten Bemerkung für Teilchen außerhalb des Parallelepipeds:

$$\left\{\begin{aligned} &\Delta\,F-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2\,F}{\partial\,t^2}=-4\,\pi\,\sigma\,\frac{c_x}{\mathfrak{B}}\,,\quad \Delta\,G-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2\,G}{\partial\,t^2}=-4\,\pi\,\sigma\,\frac{c_y}{\mathfrak{B}}\,,\\ &\Delta\,H-\frac{1}{\mathfrak{B}^2}\frac{\partial^2\,H}{\partial\,t^2}=-4\,\pi\,\sigma\,\frac{c_z}{\mathfrak{B}}\,. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Die Gleichungen (6) und (7) bilden bei Wiechert als Definitionsgleichungen den Ausgangspunkt seiner Betrachtungen.

Die Gleichungen (1) und (2) liefern unter Berücksichtigung von (4), (6) und (7) ohne Schwierigkeit die für das Innere des bewegten elektrischen Massensystems geltenden Formeln

$$\left\{\begin{aligned} \frac{1}{\mathfrak{B}}\frac{\partial\,P}{\partial\,t}&=\frac{\partial\,\beta}{\partial\,z}-\frac{\partial\,\gamma}{\partial\,y}-4\,\pi\,\sigma\,\frac{c_x}{\mathfrak{B}}\,,\\ \frac{1}{\mathfrak{B}}\frac{\partial\,Q}{\partial\,t}&=\frac{\partial\,\gamma}{\partial\,x}-\frac{\partial\,\alpha}{\partial\,z}-4\,\pi\,\sigma\,\frac{c_y}{\mathfrak{B}}\,,\\ \frac{1}{\mathfrak{B}}\frac{\partial\,R}{\partial\,t}&=\frac{\partial\,\alpha}{\partial\,y}-\frac{\partial\,\beta}{\partial\,x}-4\,\pi\,\sigma\,\frac{c_z}{\mathfrak{B}}\,. \end{aligned}\right. \tag{8}$$

$$(9)\quad \frac{1}{\mathfrak{V}}\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z}, \quad \frac{1}{\mathfrak{V}}\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x}, \quad \frac{1}{\mathfrak{V}}\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}.$$

Die Beziehungen (8) sind einer der Ausgangspunkte der Elektronentheorie von Lorentz; sie sagen, daß die Komponenten der Gesamtströmung an der Stelle (x, y, z) des bewegten elektrischen Massensystems aus zwei Teilen bestehen, aus den Komponenten der Verschiebungsströme an der Stelle (x, y, z) des ruhenden Mittels, und aus einem zweiten Anteil, welcher in bekannter Art als die Komponenten eines Konvektionsstromes zu deuten ist. Differenziert man in (8) der Reihe nach durch ∂x, ∂y, ∂z, addiert sodann und wendet (6) an, so erhält man die Kontinuitätsgleichung der elektrischen Massen in der leicht zu deutenden Gestalt

$$(10)\qquad -\frac{1}{\mathfrak{V}}\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma\frac{c_x}{\mathfrak{V}}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\sigma\frac{c_y}{\mathfrak{V}}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\sigma\frac{c_z}{\mathfrak{V}}\right);$$

sie sagt zugleich aus, daß die Gesamtströmung geschlossen ist, worin ein unterscheidendes Merkmal der Maxwellschen Theorie gegenüber der v. Helmholtzschen liegt.

Die Feldgleichungen (8) und (9) schildern die Vorgänge an einer und derselben Stelle des ruhenden Äthers, durch welchen sich das elektrische Massensystem bewegt, und bilden daher in gewissem Sinne ein Analogon zu den Eulerschen Gleichungen der Hydrodynamik. Sie sind, wenn es sich um die Vorgänge innerhalb bewegter elektrischer Massen handelt, an Stelle der gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen zu setzen, an welche sie sich, wie Abraham[1]) betont, aufs engste ihrer Form nach anschließen.

Nun ist zu erwägen, daß in den Ausdrücken (3) die Koordinaten (x, y, z) ebenfalls Funktionen der Zeit sind, wenn man jetzt einen Punkt betrachtet, welcher mit einem bestimmten elektrischen Massenteilchen fest verbunden gedacht wird. Beachtet man die Beziehung

$$(11)\qquad \frac{d\,.}{d\,t} = \frac{\partial\,.}{\partial\,t} + \left(\frac{\partial\,.}{\partial\,x}c_x + \frac{\partial\,.}{\partial\,y}c_y + \frac{\partial\,.}{\partial\,z}c_z\right),$$

so ergibt sich hieraus ein zweites System von Feldgleichungen in der Gestalt

---

1) M. Abraham, Ann. d. Phys. **10**. p. 105—179. 1903.

$$(12)\quad\begin{cases}\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{dP}{dt}=\dfrac{\partial\beta}{\partial z}-\dfrac{\partial\gamma}{\partial y}-4\pi\sigma\dfrac{c_x}{\mathfrak{B}}+\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\left(\dfrac{\partial P}{\partial x}c_x+\dfrac{\partial P}{\partial y}c_y+\dfrac{\partial P}{\partial z}c_z\right),\\[2ex]\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{dQ}{dt}=\dfrac{\partial\gamma}{\partial x}-\dfrac{\partial\alpha}{\partial z}-4\pi\sigma\dfrac{c_y}{\mathfrak{B}}+\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\left(\dfrac{\partial Q}{\partial x}c_x+\dfrac{\partial Q}{\partial y}c_y+\dfrac{\partial Q}{\partial z}c_z\right),\\[2ex]\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{dR}{dt}=\dfrac{\partial\alpha}{\partial y}-\dfrac{\partial\beta}{\partial x}-4\pi\sigma\dfrac{c_z}{\mathfrak{B}}+\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\left(\dfrac{\partial R}{\partial x}c_x+\dfrac{\partial R}{\partial y}c_y+\dfrac{\partial R}{\partial z}c_z\right).\end{cases}$$

$$(13)\quad\begin{cases}\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{d\alpha}{dt}=\dfrac{\partial R}{\partial y}-\dfrac{\partial Q}{\partial z}+\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\left(\dfrac{\partial\alpha}{\partial x}c_x+\dfrac{\partial\alpha}{\partial x}c_y+\dfrac{\partial\alpha}{\partial z}c_z\right),\\[2ex]\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{d\beta}{dt}=\dfrac{\partial P}{\partial z}-\dfrac{\partial R}{\partial x}+\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\left(\dfrac{\partial\beta}{\partial x}c_x+\dfrac{\partial\beta}{\partial y}c_y+\dfrac{\partial\beta}{\partial z}c_z\right),\\[2ex]\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{d\gamma}{dt}=\dfrac{\partial Q}{\partial x}-\dfrac{\partial P}{\partial y}+\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\left(\dfrac{\partial\gamma}{\partial x}c_x+\dfrac{\partial\gamma}{\partial y}c_y+\dfrac{\partial\gamma}{\partial z}c_z\right).\end{cases}$$

Dieses Gleichungssystem beschreibt die Vorgänge in einem und demselben Punkte des bewegten elektrischen Massensystems in ihrer Abhängigkeit von der Zeit; es entspricht also den hydrodynamischen Grundgleichungen von Lagrange.

Es handelt sich ferner um die Entwickelung der elektromagnetischen Energie E des gesamten von dem bewegten elektrischen Massensysteme herrührenden Feldes. Betrachtet man den Zuwachs derselben während des Zeitteilchens dt, so kann er gemäß den Ausführungen, welche der Verfasser seinerzeit bei der Besprechung der Stefanschen Theorie dargelegt hat[1]), als aus zwei Teilen bestehend aufgefaßt werden. Der erste Teil dE_e wird durch die Arbeit aller vorhandenen dielektrischen Verschiebungen, der zweite dE_m durch die negative Arbeit aller vorhandenen Ströme während der Zeit dt dargestellt. Man hat demnach

$$(14)\quad dE=dE_e+dE_m=\int\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial P}{\partial t}P+\frac{\partial Q}{\partial t}Q+\frac{\partial R}{\partial t}R\right)d\tau\,dt\\-\int\mathfrak{B}(i_xP+i_yQ+i_zR)\,d\tau\,dt,$$

worin nach den aus den Gleichungen (8) gezogenen Schlüssen

$$(15)\quad\begin{cases}4\pi i_x=\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{\partial P}{\partial t}+4\pi\sigma\dfrac{c_x}{\mathfrak{B}}=\dfrac{\partial\beta}{\partial z}-\dfrac{\partial\gamma}{\partial y},\\[2ex]4\pi i_y=\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{\partial Q}{\partial t}+4\pi\sigma\dfrac{c_y}{\mathfrak{B}}=\dfrac{\partial\gamma}{\partial x}-\dfrac{\partial\alpha}{\partial z},\\[2ex]4\pi i_z=\dfrac{1}{\mathfrak{B}}\dfrac{\partial R}{\partial t}+4\pi\sigma\dfrac{c_z}{\mathfrak{B}}=\dfrac{\partial\alpha}{\partial y}-\dfrac{\partial\beta}{\partial x}\end{cases}$$

1) Monatsh. f. Math. u. Phys. 12. p. 239—264. 1901.

zu setzen ist und die i_v elektromagnetisch gemessen sind. Es ergibt sich demnach durch die in der letztbezogenen Arbeit eingehend durchgeführten Betrachtungen

$$(14') \quad dE = \frac{1}{2 . 4\pi} \int \frac{\partial}{\partial t} \left[(P^2 + Q^2 + R^2) + (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \right] d\tau \, dt .$$

Berücksichtigt man, daß innerhalb des Integrales $\partial / \partial t$ auch d / dt gesetzt werden kann, da hierdurch nur die Reihenfolge der einzelnen Addenden, nicht aber der Gesamtbetrag der Summe geändert wird, so erhält man für jene Funktion, deren Änderung den Zuwachs an Energie während der Zeit dt angibt, den bekannten Ausdruck

$$(16) \qquad E = \frac{1}{2 . 4\pi} \int \left[(P^2 + Q^2 + R^2) + (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \right] d\tau .$$

Für gewisse Fälle dürfte eine andere Form für den Energiezuwachs brauchbarer sein, welcher bloß Größen enthält, die sich auf die bewegten elektrischen Massen beziehen. Man kann nämlich (14) mit Rücksicht auf (15) auch in der Gestalt

$$(14'') \qquad dE = - \int \sigma (P c_x + Q c_y + Q c_z) d\tau \, dt$$

schreiben, ein Ausdruck, der sich übrigens auch aus (14') durch partielle Integration der Glieder mit $\partial P / \partial t$, $\partial Q / \partial t$, $\partial R / \partial t$ nach ihrer Ersetzung aus (15) leicht gewinnen läßt.

In den vorhergehenden Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß sich das elektrische Massensystem in dem als ruhend gedachten Äther bewegt. Es soll schließlich noch der Fall kurz behandelt werden, daß das ruhende Mittel nicht mehr der Äther, sondern ein beliebiger Nichtleiter mit der Dielektrizitätskonstante D und der Magnetisierungszahl M sei. Dann gehen die vorher entwickelten Gleichungen gemäß den Ergebnissen der ersterwähnten Arbeit in folgende über:

$$(1') \qquad \left\{ \begin{aligned} P &= - \frac{1}{D} \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{M}{\mathfrak{V}} \frac{\partial F}{\partial t}, \\ Q &= - \frac{1}{D} \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{M}{\mathfrak{V}} \frac{\partial G}{\partial t}, \\ R &= - \frac{1}{D} \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{M}{\mathfrak{V}} \frac{\partial H}{\partial t}, \end{aligned} \right.$$

während die Gleichungen (2), (3) und ebenso (4) bestehen bleiben. Dagegen ändern sich wieder (5), (6) und (7) und sind durch folgende zu ersetzen:

$$(5') \qquad \int P\,dy\,dz + Q\,dx\,dz + R\,dx\,dy = 4\pi\frac{e}{D}\cdot$$

$$(6') \qquad \Delta U - \frac{1}{\mathfrak{B}_m^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = -4\pi\sigma.$$

$$(7') \qquad \begin{cases} \Delta F - \frac{1}{\mathfrak{B}_m^2}\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = -4\pi\sigma\frac{c_x}{\mathfrak{B}}, \quad \Delta G - \frac{1}{\mathfrak{B}_m^2}\frac{\partial^2 G}{\partial t^2} = -4\pi\sigma\frac{c_y}{\mathfrak{B}}, \\ \Delta H - \frac{1}{\mathfrak{B}_m^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = -4\pi\sigma\frac{c_z}{\mathfrak{B}}, \end{cases}$$

worin $\mathfrak{B}_m$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Erregungen in dem zugrunde gelegten Mittel ($\mathfrak{B}_m^2 = \mathfrak{B}^2/MD$) und e die Masse der wahren, e/D also die Masse der freien (d. i. fernwirkenden) Elektrizität bedeutet.

Hieraus folgt ohne weiteres als System der Feldgleichungen für diesen Fall:

$$(8') \qquad \begin{cases} \frac{D}{\mathfrak{B}}\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial \beta}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial y} - 4\pi\sigma\frac{c_x}{\mathfrak{B}}, \quad \frac{D}{\mathfrak{B}}\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial z} - 4\pi\sigma\frac{c_y}{\mathfrak{B}}, \\ \frac{D}{\mathfrak{B}}\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{\partial \alpha}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial x} - 4\pi\sigma\frac{c_z}{\mathfrak{B}}. \end{cases}$$

$$(9') \qquad \frac{M}{\mathfrak{B}}\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z}, \quad \frac{M}{\mathfrak{B}}\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x}, \quad \frac{M}{\mathfrak{B}}\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y},$$

während die Kontinuitätsgleichung (10) ungeändert bleibt und sowohl für die wahre wie auch für die freie Elektrizität gilt. Mittels der Beziehung (11) läßt sich sofort das zweite System der Feldgleichungen (12') und (13') aufschreiben; desgleichen bietet die Ableitung der geänderten Gleichungen (15') und (16') keinerlei Schwierigkeit, aber auch nichts formelles Neues, so daß es genügt, auf sie hingewiesen zu haben.

Somit ist gezeigt, daß sich die Gleichungen für das innere elektromagnetische Feld bewegter elektrischen Massen unmittelbar aus den Boltzmannschen Gleichungen der Maxwellschen Theorie entwickeln lassen, wenn man diesen allgemeine Geltung zuschreibt.

Zum Schlusse möge noch auf eine andere Darstellung der Gleichungen (1) hingewiesen werden. Man bilde aus (1')

$$(17) \qquad \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{M}{\mathfrak{B}}\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}$$

und beachte die Beziehungen (6') und (7'); man erhält daraus nach einigen einfachen Umformungen

$$(18)\ \frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial t}\left[D\frac{\partial P}{\partial t}+4\pi\sigma v_x\right]=\mathfrak{B}_m^{\,2}\,\Delta\left[-\frac{1}{D}\frac{\partial U}{\partial x}-\frac{M}{\mathfrak{B}}\frac{\partial F}{\partial t}\right]-\frac{1}{D}\mathfrak{B}_m^{\,2}4\pi\frac{\partial\sigma}{\partial x}.$$

Nun ist

$$D\frac{\partial P}{\partial t}+4\pi\sigma v_x=4\pi i_x,$$

worin $\mathfrak{B}_m$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Erregungen im Mittel und i_x die X-Komponente der Gesamtströmung in elektrostatischem Maße bedeutet. Da der Klammerausdruck auf der rechten Seite die Kraftkomponente P darstellt, so folgt nach Ausführung der partiellen Integration im zweiten Gliede rechts unter Anwendung des Kontinuitätsprinzipes[1]) wegen der Beziehung $M D \mathfrak{B}_m^{\,2} = \mathfrak{B}^2$

$$(19)\qquad P=-\frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial x}\int\frac{\sigma}{\varrho}\,d\tau-\frac{M}{\mathfrak{B}^2}\int\frac{\frac{\partial i_x}{\partial t}}{\varrho}\,d\tau.$$

Ähnlich gestalten sich die Ausdrücke für Q und R. $\mathfrak{B}$ ist jetzt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Erregung im Äther, ϱ ist die Entfernung des Punktes (x, y, z) von den einzelnen elektrischen Massen zur Zeit t. Berücksichtigt man, daß sich die Integration über den ganzen unendlichen Raum erstreckt, und bezeichnet mit V das gewöhnliche elektrostatische Potential aller vorhandenen Massen, mit ϱ_0 die fest bleibenden Entfernungen der einzelnen Raumpunkte von einander, so läßt sich

$$(19')\qquad P=-\frac{1}{D}\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{M}{\mathfrak{B}^2}\frac{d}{d t}\int\frac{i_x}{\varrho_0}\,d\tau$$

darstellen, wobei jetzt für σ und i_x die an den einzelnen Stellen jeweilig herrschenden Werte einzusetzen sind.

Aus dieser Gestalt der Komponenten P, Q, R, welche vollkommen mit jener der Stefanschen[2]) und Boltzmannschen[3]) Fernwirkungsgleichungen für ruhende elektrische Massen übereinstimmt, läßt sich eine bemerkenswerte Folgerung über die Wirkungsweise eines bewegten elektrischen Teilchens schöpfen. Wie man sieht, besteht die elektrisierende Kraft aus zwei Teilen: der erste Teil ist die aus dem gewöhnlichen Coulombschen elektrostatischen Potentiale durch Ableitung nach der

1) L. Boltzmann, l. c. p. 8.

2) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **70.** Abt. II., p. 589—644. 1874.

3) L. Boltzmann, l. c. p. 119.

Kraftrichtung gewonnene Kraft, während der zweite Teil die Induktionswirkung aller vorhandenen Ströme angibt. Ein bewegtes elektrisches Teilchen wirkt also so, daß es an und für sich eine dem gewöhnlichen elektrostatischen Wirkungsgesetze folgende Kraft ausübt, andererseits aber durch seine Bewegung das Auftreten von dielektrischen Verschiebungsströmen und eines Konvektionsstromes bedingt, deren Induktionswirkung zur ersteren Kraft hinzukommt. Von Interesse ist hierbei, daß die eigentliche elektrostatische Kraftwirkung eines bewegten Teilchens dieselbe wie die eines ruhenden ist, das heißt, wie diese dem Coulombschen Gesetze folgt, ohne daß eine Abhängigkeit von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Erregung im betreffenden Mittel in dem Ausdrucke für das Potential auftritt. Hierzu kommt — in gewissem Sinne als sekundäre Wirkung betrachtet — die Induktion der geweckten Gesamtströmung; beide Wirkungen zusammen liefern dann einen Ausdruck, in welchen diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der bekannten Weise eingeht.

(Eingegangen 28. September 1903.)

86. Beweis eines in der Akustik verwendbaren arithmetischen Satzes.

Von **R. von Sterneck** in Czernowitz.

Hr. G. Jäger legte mir vor einiger Zeit folgenden arithmetischen Satz zum Beweise vor, auf den er durch Beobachtung der Zahl der Schwebungen zweier Stimmgabeln gekommen war und der folgendermaßen lautet:

Multipliziert man die beiden teilerfremden Zahlen m und n mit derselben recht großen Zahl N und addiert zu einem der beiden Produkte eine kleine (positive oder negative) Zahl ε, so erhält man, wenn man das Euklidsche Divisionsverfahren zur Aufsuchung des größten gemeinsamen Teilers der beiden Zahlen mN und nN in der Form fortwährender Subtraktionen auf die beiden Zahlen mN und $nN + \varepsilon$ anwendet, als Rest bei der letzten Subtraktion den Betrag $\pm m\varepsilon$. Der entsprechende akustische Satz lautet: *Die Anzahl der Schwebungen zweier Stimmgabeln mit den Schwingungszahlen mN und $nN + \varepsilon$ (wobei m und n teilerfremd sind) beträgt $m\varepsilon$.*

Da hier einer der seltenen Fälle vorliegt, daß einem zahlentheoretischen Satze physikalisch eine Bedeutung zukommt, so möchte ich mir erlauben, einen Beweis dieses Satzes mitzuteilen.

Wir denken uns zu diesem Zwecke unter ε nicht eine ganze Zahl, sondern eine beliebig kleine vorgegebene positive oder negative Größe. Dann ist es offenbar unwesentlich, die beiden teilerfremden Zahlen erst mit der Zahl N zu multiplizieren und der Satz nimmt die einfachere Form an:

Addiert man zu einer der beiden teilerfremden Zahlen m und n die beliebig kleine Größe ε und führt dann das Euklidsche Divisionsverfahren, das zur Aufsuchung des größten gemeinsamen Teilers von m und n dient, in der Form fortwährender Subtraktionen durch, so erhält man als Rest bei der letzten Sub-

traktion $\pm m\varepsilon$, *wenn* ε *zu* n *addiert wurde, und* $\pm n\varepsilon$, *wenn* ε *zu* m *addiert wurde.*

Es sei $m > n$; dann bestehen die Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} m = q\, n + n_1, \\ n = q_1 n_1 + n_2, \\ n_1 = q_2 n_2 + n_3, \\ \cdots\cdots\cdots \\ n_{k-2} = q_{k-1} n_{k-1} + n_k, \\ n_{k-1} = q_k \; n_k, \end{cases}$$

wobei die Zahlen $n_1, n_2, \ldots n_k$ die Bedingung erfüllen:

$$n > n_1 > n_2 > \ldots > n_k = 1.$$

Denken wir uns nun zu n die Größe ε addiert, und auf die Zahlen m und $n + \varepsilon$ dieselbe Kettendivision angewendet, so nehmen die Gleichungen (1) die folgende Form an:

$$m = q(n + \varepsilon) + (n_1 - q\,\varepsilon)$$
$$n + \varepsilon = q_1 (n_1 - q\,\varepsilon) + (n_2 + \varepsilon + q\,q_1\,\varepsilon)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

die wir, indem wir die darin auftretenden Koeffizienten von ε zunächst unbestimmt lassen, in der symmetrischeren Form schreiben wollen:

$$m + \mu\,\varepsilon = q\;(n\; + \nu\;\varepsilon) + n_1 + \nu_1\,\varepsilon$$
$$n\; + \nu\,\varepsilon = q_1\,(n_1 + \nu_1\,\varepsilon) + n_2 + \nu_2\,\varepsilon$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

allgemein:

$$n_{i-1} + \nu_{i-1}\,\varepsilon = q_i (n_i + \nu_i\,\varepsilon) + n_{i+1} + \nu_{i+1}\,\varepsilon.$$

Auf Grund der Gleichungen (1) ist

$$n_{i-1} = q_i n_i + n_{i+1},$$

wodurch wir zur Bestimmung der Koeffizienten ν_i folgende Rekursionsformel erhalten:

$$\nu_{i-1}\,\varepsilon = q_i \nu_i\,\varepsilon + \nu_{i+1}\,\varepsilon,$$

welche, durch ε gekürzt, die Relation liefert:

$$\nu_{i-1} = q_i \nu_i + \nu_{i+1}.$$

Die Größen ν_i genügen also derselben Rekursionsformel wie die Größen n_i. Ferner ist $\mu = 0$ und $\nu = 1$; zur Bestimmung der Größen ν_i haben wir daher die Gleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} \mu = q\,\nu + \nu_1, \\ \nu = q_1 \nu_1 + \nu_2, \\ \nu_1 = q_2 \nu_2 + \nu_3, \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \nu_{k-2} = q_{k-1} \nu_{k-1} + \nu_k, \\ \nu_{k-1} = q_k \nu_k + \nu_{k+1}. \end{cases}$$

Darin ist $\mu = 0$, $\nu = 1$ und $q, q_1, \ldots$ sind aus der Kettendivision der Zahlen m und n gegeben.

Der von G. Jäger gefundene Satz besteht nun in der Aussage, daß

$$\nu_{k+1} = \pm m$$

ist.

Um dies zu beweisen, gehen wir von den Gleichungen (1) aus, aus denen man allgemein durch sukzessives Einsetzen n_i in die Form bringen kann:

$$n_i = \alpha_i m + \beta_i n,$$

wobei α_i und β_i ganz bestimmte positive oder negative ganze Zahlen sind; speziell ist also:

$$n_{k-1} = \alpha_{k-1} m + \beta_{k-1} n,$$
$$n_k = \alpha_k m + \beta_k n = 1,$$

weil n_k der größte gemeinsame Teiler zwischen den zwei relativ primen Zahlen m und n ist.

Die Zahlen α_{k-1}, β_{k-1} und α_k, β_k sind nichts anderes als Zähler und Nenner des vorletzten und letzten Näherungsbruches der Kettenbruchentwickelung:

$$\frac{m}{n} = q + \cfrac{1}{q_1 + \cfrac{1}{q_2 + \cdots + \cfrac{1}{q_{k-1} + \cfrac{1}{q_k}}}}$$

und erfüllen daher die bekannte Gleichung

$$\alpha_{k-1} \beta_k - \alpha_k \beta_{k-1} = \pm 1.$$

Vermöge des Gleichungssystems (2) gehen nun aber ν_{k-1} und ν_k aus den Größen μ und ν genau nach demselben Bildungsgesetze hervor, wie n_{k-1} und n_k aus m und n. Es ist also

$$\begin{aligned} v_{k-1} &= \alpha_{k-1} \cdot \mu + \beta_{k-1} \cdot v, \\ v_k &= \alpha_k \cdot \mu + \beta_k \cdot v, \end{aligned}$$

wobei $\mu = 0$ und $v = 1$ zu setzen ist; also

$$\begin{aligned} v_{k-1} &= \beta_{k-1} \\ v_k &= \beta_k. \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung in (1) liefert

$$q_k = n_{k-1} = \alpha_{k-1}\, m + \beta_{k-1}\, n;$$

und die letzte Gleichung in (2)

$$\beta_{k-1} = q_k \beta_k + v_{k+1}$$

oder, für q_k den Wert eingesetzt,

$$\beta_{k-1} = (\alpha_{k-1}\, m + \beta_{k-1}\, n)\beta_k + v_{k+1},$$

woraus sich ergibt:

$$\begin{aligned} v_{k+1} &= \beta_{k-1} - \alpha_{k-1}\beta_k m - \beta_{k-1}\beta_k n \\ &= \beta_{k-1}(1 - \beta_k n) - \alpha_{k-1}\beta_k m \\ &= \beta_{k-1}\alpha_k m - \alpha_{k-1}\beta_k m = \pm m. \end{aligned}$$

Hiermit ist der Satz bewiesen.

Ist die Größe ε nicht zu n, sondern zur größeren Zahl m addiert worden, so haben wir $\mu = 1$ und $v = 0$ zu setzen und erhalten

$$\begin{aligned} v_{k-1} &= \alpha_{k-1}, \\ v_k &= \alpha_k. \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung in (2) lautet dann:

$$\alpha_{k-1} = q_k \alpha_k + v_{k+1} = (\alpha_{k-1}\, m + \beta_{k-1}\, n)\alpha_k + v_{k+1}$$

und daraus erhält man:

$$\begin{aligned} v_{k+1} &= \alpha_{k-1} - \alpha_{k-1}\alpha_k m - \alpha_k\beta_{k-1} n \\ &= \alpha_{k-1}(1 - \alpha_k m) - \alpha_k \beta_{k-1} n \\ &= \alpha_{k-1}\beta_k n - \alpha_k\beta_{k-1} n = \pm n. \end{aligned}$$

In diesem Falle erhält man also tatsächlich die andere Zahl n, wie es der Satz verlangt.

(Eingegangen 29. September 1903.)

---

87. Über Radiumkollektoren.

Von **Hans Benndorf** und **Viktor Conrad** in Wien.

Bald nach Entdeckung der radioaktiven Substanzen wurde von verschiedenen Seiten (Paulsen, Exner, Le Cadet u. a.) der Versuch gemacht, sie zur Konstruktion von Kollektoren für luftelektrische Messungen zu verwenden, qualitativ mit gutem Erfolg.

Um zu erfahren, welche Fehlerquellen mit der Benutzung von Radiumelektroden verbunden sind, haben wir im Frühjahr und Sommer 1902 eine Reihe von Vergleichsmessungen mit Wasserkollektoren angestellt, über die wir mit Rücksicht auf die jüngst erschienene Arbeit von F. Linke[1]) kurz berichten möchten.

Linke kommt in seiner Arbeit zu dem Schluß: „*Daß Radiumkollektoren je nach ihrer äußeren Form ganz verschiedene Resultate geben, die in hohem Maße abhängig sind von Richtung und Stärke der Luftbewegung. Erst von einem größeren Werte der Windgeschwindigkeiten ist eine weitere Steigerung derselben ohne Einfluß.*“

So richtig nun der Satz auch an und für sich ist, so ist er in dieser Fassung ohne die nötige Einschränkung doch in hohem Grade geeignet Mißverständnisse hervorzurufen und das ohnehin ziemlich verbreitete Mißtrauen gegen Radiumkollektoren noch in ungerechtfertigter Weise zu vermehren, was im Interesse möglichst zahlreicher luftelektrischer Stationen entschieden zu bedauern wäre.

Wenn man bedenkt, daß gerade die wichtigsten Stationen immer an isolierten, von menschlichen Ansiedlungen möglichst entfernten Orten sich befinden werden, Stationen, die eine tunlichste Vereinfachung des Meßapparates und seiner Bedienung erheischen; wenn man ferner in Betracht zieht, daß als nächstes Ziel der Potentialmessungen (von Spezialunter-

1) F. Linke, Phys. Zeitschr. 4. p. 661. 1903.

suchungen abgesehen) eine *ungefähre* Kenntnis des Verlaufes der täglichen und jährlichen Schwankung des Potentialgefälles an möglichst *vielen* Punkten der Erdoberfläche anzustreben ist, wozu eine Genauigkeit von 10–20 Proz. in den Mittelwerten vorläufig hinreicht; wenn man dies alles berücksichtigt, wird jeder, der aus eigener Praxis die Bequemlichkeit von Radiumkollektoren gegenüber dem komplizierten Wasserapparat kennt, sich für erstere entscheiden, sobald sie den notwendigen Genauigkeitsgrad Gewähr leisten.

Wir setzten uns daher als Ziel unserer Arbeit, zunächst von rein praktischen Gesichtspunkten aus eine Radiumkollektortype[1]), die an mehreren österreichischen Stationen verwendet wird, auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, indem wir sie mit einer etwa gleich rasch ladenden Wasserelektrode verglichen.

Mit gütiger Erlaubnis Hrn. Hofrat Pernters wurden auf

Datum	Stundenmittel der Quotienten der gleichzeitigen Ausschl multipliziert mit 100														
Juni	11h	Mittag	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	9h	10h	11h	Mn.	1h
4./5.	—	97	92	98	96	96	97	99	94	94	—	97	97	92	97
5./6.		—	—	—	—	92	94	89	92	91	92	94	95	96	110
6./7.	—	112	112	118	105	110	106	107	106	107	107	107	07	1 0	110
7./8.	90	102	99	96	100	98	96	—	—	—	—	99	04	106	106
12./13.	70	74	78	70	70	69	71	71	71	71	71	75	71	79	74
13./14.	73	74	71	72	73	72	71	70	74	74	1	72	67	65	62
14./15.	—	—	—	—	—	85	80	—	—	78	8	—	—	82	—
15./16.	73	72	74	72	73	75	77	72	75	74	78	70	75	—	75
19./20.	—	—	—	82	79	77	76	76	77	78	80	80	80	—	—
20./21.	76	78	75	79	76	—	80	—	—	73	94	105	99	92	89
21./22.	70	62	74	72	66	—	73	64	75	77	76	76	73	70	71
22./23.	76	80	84	—	—	81	81	83	84	83	90	87	86	89	86

1) Auf einem Kupferteller von 10 cm Durchmesser wurden ca. 0,2 g Radiumbariumchlorid von der Aktivität 240 (aus Paris bezogen) aus wässeriger Lösung abgedampft; die Salzkristalle hafteten dann genügend

der k. k. Zentralanstalt für Meteorologie in Wien zwei mechanisch registrierende Elektrometer [1]) aufgestellt.

Beide Apparate waren an dieselbe Uhr geschaltet, so daß die Kontakte genau gleichzeitig erfolgten; ebenso waren die Quadrantenpaare beider Instrumente mit derselben Batterie (100 Kalomelelemente, Nadelschaltung) verbunden, so daß das Verhältnis der Empfindlichkeiten beider Elektrometer konstant bleiben mußte.

Aus diesem Grunde genügte es, die gleichzeitigen Ausschläge beider Instrumente direkt miteinander zu vergleichen. Die Elektrometer markierten alle 10 Minuten.

In den Diagrammen wurden die 10-Minutenordinaten, die proportional dem angelegten Potential sind, mittels eines Meßstabes abgemessen und der Quotient der gleichzeitigen Ausschläge beider Instrumente berechnet; aus je 7 dieser Einzel-

ider Instrumente,							Tagesmittel	Mittlere Abweichung d. Einzelwertes	Windrichtung und Stärke (10teilige Skala)			Anmerkung
4^h	5^h	6^h	7^h	8^h	9^h	10^h			7^h	2^h	9^h	
—	—	—	—	—	—	—	96	± 2,3	O	SE_2	O	Beide Elektrometer metallisch verbunden
96	96	97	97	96	97	97	96	± 4,3	O	SW_3	W_2	
116	115	114	111	112	—	—	110	± 4,0	W_2	W_2	W_2	
—	—		—	—	—	—	100	± 4,6	W_3	S_2	W_1	
74	79	71	77	82	74	—	74	± 3,7	N_3	N_2	NNW_2	Elektr. I mit Wasserkoll. Elektr. II mit Wasserkoll.
61	68	60	61	64	—	—	66	± 5,4	NNE_1	N_2	WNW_1	
76	78	64		—	—	—	77	± 5,3	W_3	W_7	W_6	
—	—		—	—	—	—	75	± 3,0	W_4	W_2	WNW_1	
—	—	—	87	88	87	80	81	± 4,2	NW_3	WNW_3	W_2	Elektr. I mit Wasserkoll. Elektr. II mit Radiumkoll.
75	75	75	83	82	92	—	83	± 9,1	WNW_7	W_1	E_2	
75	78	79	69	62	77	81	72	± 5,2	W_3	W_4	W_5	
87	67	84	80	—	—	—	84	± 3,5	W_2	W_2	W_2	

fest auf der Kupferplatte, die an einer isolierten Bambusstange mit der Salzseite nach unten befestigt als Elektrode diente.

1) Vgl. H. Benndorf, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1902. p. 487.

werte wurden die Stundenmittel gebildet, deren Hundertfaches in umstehender Tabelle eingesetzt ist.

Von den zahlreichen Beobachtungen, die sich vom April bis Juli 1902 erstreckten, sei eine Serie vom 4. bis 23. Juni herausgegriffen. Die in der Tabelle nicht angeführten Stundenmittel sind unbrauchbar zur Vergleichung entweder wegen Regens, oder so großer Werte des Potentialgefälles, daß sie mit den Instrumenten nicht mehr meßbar waren, oder so starker Schwankungen des Gefälles, daß aus den sieben Beobachtungen keine genügend sicheren Stundenmittel gebildet werden konnten.

Um zunächst einen Anhaltspunkt zu gewinnen über die Fehler, die durch die Ablesung der Streifen, ferner durch die ungleiche Schwingungsdauer und Dämpfung beider Instrumente hervorgebracht werden, wurden die Elektrometer metallisch miteinander und mit einer Elektrode verbunden, so daß ihre Nadeln immer zu gleicher Zeit auf gleichem Potential waren. Die vier Tagesmittelwerte 96, 96, 110, 100, die einander gleich sein und zugleich das Verhältnis der Empfindlichkeiten geben sollten, differieren offenbar infolge von Fehlern in der Nullpunktsbestimmung; die nächste Rubrik enthält die mittlere Abweichung der Stundenmittel vom Gesamtmittel, die durch das ungleichmäßige „Nachgehen“ der Instrumente bedingt ist. Man sieht aus der Tabelle, daß zwei gleich konstruierte Elektrometer an dieselbe Elektrode gehängt noch im Stundenmittel Abweichungen bis zu 5 Proz. ergeben können.

Vom 12. bis 16. Juni war jedes der Instrumente mit einer Wasserelektrode verbunden; der eine Kollektor war an der Westseite, der andere an der Nordseite des Turmes der meteorologischen Anstalt ca. 1,5 m von der Mauer entfernt befestigt. Wie man sieht, sind hier die mittleren Abweichungen der Stundenmittel prozentuell etwas größer.

Vom 19. bis 23. Juni wurde die Wasserelektrode an der Nordseite des Turmes durch die oben beschriebene Radiumelektrode ersetzt. Die Zahlen der Tabelle zeigen hier eine größere Unregelmäßigkeit der einzelnen Quotienten; doch sind die Angaben der Radiumelektrode verglichen mit der Wasserelektrode noch auf 10 Proz. genau.

Ganz windstille Tage standen uns nicht zur Verfügung; es

soll deshalb die Untersuchung fortgeführt und auch auf Elektroden aus anderen radioaktiven Substanzen ausgedehnt werden.

Die vorläufigen Resultate lassen sich etwa zusammenfassen:

I. *Radiumelektroden, wie die oben beschriebenen, lassen sich zu luftelektrischen Messungen ganz gut verwenden, wenn*

1. nur relative Messungen damit vorgenommen werden (die Reduktion auf die Ebene kann mit Flammen- oder Wasserkollektor vorgenommen werden);
2. die Elektroden so aufgestellt werden, daß der natürliche Luftzug Zutritt hat, also nicht an vollkommen windgeschützten Stellen;
3. wenn man sich mit einer Genauigkeit von 10—15 Proz. zufrieden geben kann, was wohl für die meisten Zwecke ausreicht.

II. Es ist ein Einfluß des Windes auf Ladungsgeschwindigkeit und Referenzpunkt des Kollektors vorhanden, der sich aber innerhalb der oben angegebenen Grenzen bewegt.

III. Zur Konstruktion radioaktiver Elektroden wird es vorzuziehen sein, Substanzen zu verwenden, deren Strahlung von verhältnismäßig dünnen Luftschichten absorbiert wird und zur Erzielung der nötigen Ladungsgeschwindigkeit lieber große Flächen mit schwachwirksamen Präparaten zu verwenden.

(Eingegangen 29. September 1903.)

88. Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Von Carl Forch in Darmstadt.

Der Zweck der nachstehend wiedergegebenen Messungen war, weiteres Material zu beschaffen zu unserer Kenntnis der Volumenverhältnisse in Lösungen, und zwar nach der Richtung hin, daß das Verhalten *eines* festen Körpers in *verschiedenen* Lösungsmitteln untersucht wurde. Es wurden hierzu Lösungen von Naphtalin in Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Äthyläther gewählt. Die Substanzen waren von E. Merck-Darmstadt bezogene „purissima" bez. bei Toluol „purum".

Wegen des hohen Dampfdruckes der Lösungsmittel mußte auf die Methode des Senkkörpers verzichtet und ein Pyknometer benutzt werden. Dasselbe war aus Jenaer Glas 16 III gefertigt und hatte bei 18° 77,5 cm³ Volum. Es bestand aus einem 13 cm langen, 28 mm weiten Zylinder und hatte folgende Abweichungen von der Ostwald-Sprengelschen Form:

Die beiden oben bez. unten an den Pyknometerkörper angeschmolzenen engeren Röhren gingen auf 30 mm in Kapillaren über und trugen alsdann 30 mm lange erweiterte Stutzen von 8 bez. 6 mm Durchmesser. Die Kapillaren waren in Millimeter geteilt. Die Stutzen konnten durch eingeschliffene Glasstöpsel verschlossen werden. In den einen Stutzen paßte außerdem ein zylinderförmiger, oben wieder durch einen Schliff verschließbarer Trichter, in den andern ein Rohr mit Schliff; ersterer diente zum Füllen, letzteres zum Entleeren bez. zur Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe. Um in dem Pyknometer rühren und dadurch einen rascheren Temperaturausgleich bewirken zu können, stand frei (nicht angeschmolzen) auf dem Boden desselben ein 40 mm langes, 22 mm breites Platinblech. Wurde das Pyknometer nun um seine vertikale Achse gedreht, und zwar mehrere Male in der einen und hierauf in der anderen



Richtung, so rührte dieses Blech die Flüssigkeit kräftig um.[1] Daß der Temperaturausgleich wirklich ein guter war, ging aus den Einstellungen der Flüssigkeitsfäden in den Kapillaren hervor; die beiden Kuppen folgten den kleinsten Temperaturschwankungen im Bade, einem Gefäß von etwa 8 Liter Inhalt, in welchem sich das Pyknometer auf einer einfachen aus Draht und Blechstreifen hergestellten Vorrichtung zum bequemen Drehen um seine vertikale Achse befand. Die Temperatur des Bades wurde an einem in $^1/_{50}{}^0$ geteilten Einschlußthermometerer abgelesen.

Das Volum des Pyknometers sowie seine Wärmeausdehnung wurden durch Auswägen mit Wasser bei 15, 18 und 23^0 bestimmt. Zur Umrechnung dienten die Werte des spezifischen Gewichtes des Wassers nach Thiesen, Scheel und Disselhorst.[2]) Die Genauigkeit der Messungen ergibt sich aus folgendem:

t	v		
t = 17,687	v = 77,5050 cm^3	reduz.	77,5056 cm^3
18,072	77,5055	auf	77,5054
18,086	77,5055	18^0:	77,5054

Der Ausdehnungskoeffizient des Pyknometers wurde gefunden gleich $22,56 . 10^{-6}$, also etwas kleiner als der von anderer Seite[3]) ermittelte Koeffizient für das Glas 16III.

Nachdem das mit einer Flüssigkeit gefüllte Pyknometer etwa 10 Minuten unter häufigem Rühren in dem Bade gestanden hatte, wurde die Flüssigkeit mit Filtrierpapier aus den Stutzen und den Kapillaren so weit entfernt, daß sie beiderseits auf der Teilung der Kapillaren einstand. War dann fast Temperaturgleichgewicht eingetreten zwischen innen und außen, so erfolgten rasch die Ablesungen — immer unter entsprechendem Rühren. Es wurden stets mindestens sechs zusammengehörige Volum- und Temperaturablesungen gemacht, und zwar war hierbei fast immer in drei Fällen die Außen- und

1) Ähnliche Vorrichtungen zum gleichen Zweck benutzten: A. Ponsot, Ann. de chim. u. phys. (7) **10.** p. 79. 1897; G. Guglielmo, R. accad. d. Linc. vol XI. 2 sem. ser 5. p. 299. 1902; F. Möller, Ann. d. Phys. (4) **7.** p. 260. 1902.

2) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **3.** p. 67. Berlin 1903.

3) Thiesen, Scheel u. Sell, Zeitschr. f. Instrkde. **16.** p. 49. 1896.

in drei Fällen die Innentemperatur die höhere. Die Temperaturdifferenz zwischen innen und außen betrug bei der ersten Ablesung selten mehr als $0{,}015^0$ und verminderte sich alsdann durch weiteres Rühren. Die Kapillaren hatten auf 1 mm ein Volum von je $0{,}16\,mm^3$, es entspricht also einer Verschiebung um 1 mm in beiden Kapillaren eine Volumänderung von etwa 4.10^{-6} oder — für einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten von 0,0016 — eine Temperaturänderung von $^1/_{400}{}^0$.

Die Korrektionen. Das benutzte Thermometer hatte für das enge Intervall von 16 bis 20^0 keine nennenswerten Kaliberfehler. Der absolute Wert der Temperaturskala wurde durch Vergleich mit einem an die Wasserstoffskala angeschlossenen Normalthermometer bei 18^0 bestimmt; da aber die Korrektionen des letzteren auf $^1/_5{}^0$ abgerundet sind, ist die Temperatur *absolut* auch nicht genauer ermittelt. Die Fehler der einzelnen Temperaturbestimmungen *zueinander* hingegen dürften über etwa $^1/_{400}{}^0$ nicht hinausgehen.

Die Fehler des Gewichtssatzes wurden auf einer kurzarmigen Wage auf $^1/_{50}$ mg bestimmt und sind auf $^1/_{10}$ mg abgerundet eingesetzt. — Da die Beobachtungen in einer Zeit starker Temperatur- und Luftdruckschwankungen erfolgten, mußten die hierdurch erfolgenden Änderungen im Auftrieb berücksichtigt werden. Es wurden deshalb Feuchtigkeit und Temperatur im Waagekasten sowie der Luftdruck bei jeder einzelnen Wägung bestimmt. — Die Korrektionen, welche zweifellos die Versuche am meisten beeinflussen, sind bedingt durch die Verdampfung der benutzten Flüssigkeiten. Es ergibt sich dies aus folgender Übersicht der Dampfdrucke bei Zimmertemperatur:

Äther	CS_2	Chloroform	Toluol
440 mm	300 mm	160 mm	etwa 50 mm Hg.

Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, daß in Flaschen von ca. $250\,cm^3$ Inhalt zu dem gewogenen Naphtalin die nötige Menge Flüssigkeit zugesetzt wurde, so daß etwa 100—110 cm^3 Lösung entstanden. Das über der Lösung befindliche Volum sättigte sich, bis die Lösung hergestellt war, mit dem Dampf des Lösungsmittels; es mußte mithin hierfür eine Korrektion an dem ermittelten Gewicht der Lösung an-

gebracht werden, die je nach dem Dampfdruck und der Dampfdichte 0,04—0,21 g betrug. (Kleinere Flaschen zu nehmen war unstatthaft, da sonst bei dem Schütteln Lösung an den Glasstöpsel kam und zu völlig unkontrollierbaren Fehlern führen konnte.) Eine weitere Korrektion, welche sich bei besserer Konstruktion des Pyknometers hätte vermeiden lassen, entstand durch die zu eng gewählten Kapillaren, welche ein so langsames Einströmen der Flüssigkeit verursachten, daß im Pyknometer ein geringes Vakuum hergestellt werden mußte. Sowie dies erreicht war, wurde die Verbindung durch einen Quetschhahn unterbrochen und erst wieder hergestellt, wenn die Flüssigkeit infolge des gebildeten Dampfes zu langsam floß. Es wird so für ein und dasselbe Lösungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen merklich der gleiche Fehler entstehen; es wurde angenommen, daß bei Äther eine dem ganzen Volum des Pyknometers bei Atmosphärendruck entsprechende Menge verdampft, bei CS_2 etwa $^2/_3$, bei Chloroform $^1/_2$ und bei Toluol $^1/_6$ hiervon. Diese Korrektionen betragen 0,03 bis 0,2 g auf das Gewicht von etwa 77 cm^3 Lösung. — Der Raum in den Stutzen über der Flüssigkeit bis zu den Stöpseln war als mit Dampf gesättigt anzusehen. Die Korrektion hierfür beträgt etwa 0,0002—0,0010 g.

Das Pyknometer wurde, nachdem es aus dem Bade genommen war, mit kaltem Wasser abgewaschen, mit reinem Alkohol übergossen und dann abgetrocknet; man konnte hierbei bewirken, daß die Flüssigkeit rasch ungefähr die Temperatur des Wagekastens annahm, indem man beim Abtrocknen mehr oder weniger erwärmte. Die erste Wägung erfolgte nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde. Da aber in dieser Zeit Flüssigkeit verdampft war (trotz der Stöpsel), mußte nach dem gleichen Zeitraum nochmals gewogen werden. Zuweilen fand nach 3 bez. 14 Stunden eine dritte Wägung statt. Indem man die Verdampfung proportional der Zeit annahm, konnte so auf das Anfangsgewicht extrapoliert werden. — All diese durch die Eigenart der gewählten Lösungsmittel bedingten Korrektionen beeinflussen die erreichbare Genauigkeit sehr ungünstig. War die Temperatur im Wagekasten niedriger, als die der Flüssigkeit im Bad gewesen war, so war die zuletzt erwähnte Korrektion, da ja dann die Flüssigkeit während der Wägung etc.

Tabelle I. Naphtalin in Chloroform.

p %	$m_{18°}$	$t°$	$s_{t°/4°}$	Δs	$\Delta \varphi$	$s_{18°/4°}$	$s_{18°} - Q_{18°}$	$\frac{s-Q}{m\,(18°)}$
0	0	—	—	0,001872	0,001265	1,479212	—	—
4,763	0,5885	15,980 — 20,662	1,453979 — 1,445625	0,001764$_{8}$	0,001280$_{7}$	1,450083	0,028829	0,05354
10,143	1,1294	15,944 17,744 20,009	1,421717 1,418693 1,414878	0,001680$_{6}$ 0,001684$_{3}$	0,001183$_{4}$ 0,001183$_{7}$	1,418263	0,060949	0,05425
15,787	1,7091	15,849 17,878 20,168	1,389698 1,386507 1,382883	0,001572$_{6}$ 0,001582$_{3}$	0,001133$_{6}$ 0,001142$_{3}$	1,386815	0,092397	0,05436
19,115	2,0422	16,066 18,091 20,076	1,371078 1,367955 1,364915	0,001539$_{7}$ 0,001581$_{5}$	0,001124$_{3}$ 0,001120$_{6}$	1,368095	0,111117	0,05441
0 [1]	0	17,994	1,480109	—	—	1,480098	—	—
25,01$_{3}$	2,611$_{7}$	16,042 18,029 19,940	1,339978 1,337120 1,334352	0,001438 0,001448	0,001075 0,001064	1,337164	0,142934	0,05469
31,03$_{4}$	3,166$_{4}$	18,145	1,306295	—	—	1,306501	0,173597	0,05483

1) Für die Konzentrationen 25 und 31 Proz. mußte ein anderes Chloroform benutzt werden, da der Vorrat aufgebraucht war. Obwohl dieses von derselben Firma und unter derselben Handelsmarke bezogen war, zeigte sich ein Unterschied in $s_{18°/4°}$ von 0,000886, der *weit* über die Fehlergrenze geht. Die Ursache dieser Abweichung ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Es finden sich aber derartige Differenzen für organische „reine" Flüssigkeiten auch bei anderen Beobachtern. Vgl. C. E. Lineberger, Amer. Chem. Journ. 18. p. 442. 1896.

Tabelle II. Naphtalin in Toluol.

$p\,\%$	m_{18°	t°	$s_{t^\circ/4^\circ}$	Δs	Δv	$s_{18^\circ/4^\circ}$	$s_{18^\circ} - Q_{18^\circ}$	$\frac{s-Q}{m\,(18^\circ)}$
0	0	16,114 18,120 20,041	0,868738 0,866896 0,865105	0,000918 0,000932	0,001058 0,001077	0,867007	—	—
4,953	0,3382	16,057 18,054 20,048	0,875953 0,874122 0,872277	0,000917 0,000925	0,001048 0,001060	0,874164	0,007157	0,02118
9,090	0,6248	16,138 18,024 20,173	0,881933 0,880213 0,878242	0,000912 0,000917	0,001035 0,001043	0,880215	0,013208	0,02116
14,660	1,0173	16,074 18,123 20,060	0,890239 0,888389 0,886621	0,000903 0,000918	0,001015 0,001028	0,888496	0,021489	0,02114
20,133	1,4096	16,030 18,070 20,035	0,898491 0,896655 0,894886	0,000900 0,000901	0,001003 0,0010[illegible]6	0,896718	0,029711	0,02112
25,093	1,7721	16,027 18,049 20,012	0,906019 0,904201 0,902439	0,000899 0,000898	0,000993 0,000994	0,904246	0,037239	0,02107

Tabelle III. Naphtalin in Schwefelkohlenstoff.

$p\,\%$	m_{18^0}	t^0	$s_{t^0/4^0}$	Δs	Δv	$s_{18^0/4^0}$	$s_{18^0} - Q_{18^0}$	$\frac{s-Q}{m\,(18^0)}$
0	0	16,056	1,269261	0,001458	0,001150	1,266428	—	—
		18,025	1,266391	0,001501	0,001187			
		20,085	1,263298					
4,964	0,4653	16,108	1,254505	0,001441	0,001151	1,251816	0,014612	0,03011
		—	—					
		20,120	1,248722					
9,918	0,9586	16,086	1,240344	0,001398	0,001124	1,237677	0,028751	0,02999
		17,964	1,237728	0,001392	0,001126			
		20,045	1,234831					
$13,85_1$	$1,326_9$	16 030	1,229440	0,001354	0,001108	1,226762	0,039666	0,02989
		18,015	1,226742	0,001371	0,001119			
		19,976	1,224043					
$19,88_1$	$1,875_7$	16,125	1,212926	0,001285	0,001060	1,210518	0,055910	0,02982
		18,002	1,210515	0,001347	0,001114			
		19,987	1,207841					
$25,06_5$	$2,346_5$	16,069	1,199030	0,001254	0,001047	1,196608	0,069820	0,02975
		17,997	1,196612	0,001274	0,001066			
		20,004	1,194054					
$29,76_0$	$2,752_8$	16,049	1,186874	0,001210	0,001020	1,184520	0,081908	0,02975
		18,037	1,184475	0,001232	0,001042			
		20,083	1,182015					

Tabelle IV. Naphtalin in Äthyläther.

p%	m_{18^0}	t^0	$s_{t^0/4^0}$	Δs	Δr	$s_{18^0/4^0}$	$s_{18^0} - Q_{18^0}$	$\frac{s-Q}{m\,(18^0)}$
0	0	16,020 18,021 19,968	0,71861$_2$ 0,71636$_3$ 0,71409$_8$	0,001124 0,001163	0,001570 0,001627	0,71639$_8$	—	—
5,241	0,2990	18,068	0,73035$_6$	—	—	0,73043$_4$	0,01403$_6$	0,04695
9,833	0,5704	16,051 17,976 19,962	0,74511$_0$ 0,74300$_3$ 0,74076$_9$	0,001094 0,001125	0,001471 0,001516	0,74297$_6$	0,02657$_8$	0,04659
15,097	0,8931	15,991 18,021 20,001	0,75963$_5$ 0,75744$_5$ 0,75524$_0$	0,001079 0,001114	0,001422 0,001472	0,75746$_7$	0,04106$_9$	0,04598
19,912	1,1985	15,983 18,012 19,946	0,77309$_2$ 0,77092$_6$ 0,76885$_1$	0,001067 0,001073	0,001383 0,001394	0,77093$_9$	0,05454$_1$	0,04551
25,510	1,5679	16,021 18,039 19,954	0,78904$_6$ 0,78694$_5$ 0,78490$_6$	0,001041 0,001065	0,001324 0,001386	0,78698$_6$	0,07058$_8$	0,04502
29,658[1])	1,8511	17,994 19,979	0,79939$_1$ 0,79731$_2$	0,001047	0,001312	0,79938$_5$	0,08298$_7$	0,04483

1) Lösung war bei etwa 16,5° gesättigt.

unterhalb der Kapillaren stand, gering; umgekehrt aber konnte sie für eine Stunde bis zu 2,5 mg ansteigen. Als Beispiel der erreichten Genauigkeit seien Wägungen an reinem Chloroform angeführt, welche mit einer Ausnahme (21,563°) stets bei höherer Wagekastentemperatur und als die ersten von allen Messungen ausgeführt wurden.

t^0	$s_{t^0/4^0}$	$s_{18^0/4^0}$
15,838	1,483269	1,479224
17,838	1,479485	1,479186
17,851	1,479477	1,479199
17,859	1,479507	1,479244
17,911	1,479389	1,479223
19,852	1,475760	1,479216
21,563	1,472504	1,479202

Die auf 18° reduzierten einzelnen Beobachtungen weichen von dem Mittelwert 1,479212 im Mittel um $\pm$ 15,5.10^{-6} ab, oder die Temperaturbestimmungen sind falsch um $\pm$ 0,008°.

Die Messungen. Die Beobachtungen finden sich Tabelle I bis IV. Es bedeuten:

p Gewichtsprozente unter Berücksichtigung der oben genannten Korrektionen und auf Vakuum reduziert;

m_{18} Molekulargehalt im Liter Lösung bei 18°; das Molekulargewicht des Naphtalins gleich 128,05 gesetzt;

t^0 die Temperatur, bezogen auf die Wasserstoffskala;

$s_{t^0/4^0}$ das spezifische Gewicht bei t^0; Wasser von 4° gleich 1;

$$\varDelta s = \frac{s_{t_1} - s_{t_2}}{t_2 - t_1}; \qquad \varDelta v = \frac{\varDelta s}{\frac{1}{2}(s_1 + s_2)};$$

$s_{18^0/4^0}$ das auf 18° mit dem entsprechenden $\varDelta s$ reduzierte spezifische Gewicht;

$s_{18} - Q_{18}$ die Differenz der spezifischen Gewichte der Lösung und des reinen Lösungsmittels.

Bei den Lösungen in Toluol, CS_2 und Äther nimmt der Wert $(s - Q)/m$ mit zunehmender Verdünnung zu; es besteht also eine Analogie mit den wässerigen Lösungen. Bei Chloroform hingegen findet sich eine merkliche Abnahme mit zunehmender Verdünnung. Gemeinsam ist allen Lösungen, daß

die beobachteten spezifischen Gewichte ausnahmslos kleiner und zum Teil bedeutend kleiner sind, als nach dem spezifischen Gewicht des Lösungsmittels und des festen Naphtalins ($s = 1{,}14$) sich erwarten ließ; es findet also eine Zunahme der Molekularvolumina statt, wie dies von einer Reihe von Mischungen organischer Flüssigkeiten bekannt ist. Wie beträchtlich die Volumvergrößerung ist, erkennt man z. B. daraus, daß eine konzentrierte Lösung von Naphtalin in CS_2 (etwa 32 Proz.) leichter ist als festes Naphtalin.

Die weitere Bearbeitung der Messungen soll später an anderer Stelle gemeinsam mit den von anderer Seite schon vorliegenden Beobachtungen der spezifischen Gewichte organischer Körper erfolgen.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 29. September 1903.)

89. Theorie verdünnter Lösungen ohne Benutzung des osmotischen Druckes.

Von F. Richarz in Marburg i. H.

Helmholtz hat in den Notizen zu seinen Vorlesungen das Programm einer Theorie der Lösungen hinterlassen, das ich als Herausgeber des 6. Bandes auszuführen versucht habe. Seine Notizen enthalten insofern eine Lücke, als die umgekehrte Proportionalität der Konstante k des Babo-Wüllnerschen Gesetzes mit dem Molekulargewicht der gelösten Substanz nur als durch Raoult experimentell nachgewiesen eingeführt wird, während eine theoretische Begründung auch nicht einmal angedeutet ist. Eine solche ist bekanntlich zuerst von van't Hoff gegeben worden. Nun betont Helmholtz nachdrücklichst (Vorlesungen p. 318 bis 326) seine Auffassung vom osmotischen Druck als einer, wenn auch zweckmäßigen, Fiktion, und legt seiner Theorie die freie Energie zugrunde. Es schien mir daher angebracht, nach einer solchen Ausfüllung jener Lücke zu suchen, welche sich an die Helmholtzsche Betrachtungsweise anschließt; diesen Beweis habe ich in einer Fußnote auf p. 320 der Vorlesungen angedeutet, und möchte ihn an dieser Stelle mit möglichst scharfer Scheidung der Voraussetzungen ausführen.

§ I. Von der Einführung des osmotischen Druckes wird bei der Beweisführung völlig abgesehen. An Stelle der van't Hoffschen Herleitung der „osmotischen Arbeit“ tritt das Resultat des von Kirchhoff zuerst in die Thermodynamik eingeführten Prozesses,[1]) den Helmholtz zur Berechnung der freien Energie einer Salzlösung benutzt (Vorlesungen p. 309 ff.). Dieser Prozeß ist den Physiko-Chemikern unter dem Namen der „isothermen Destillation“ bekannt. Die bei ihm geleistete äußere Arbeit ist für die reversible Zufuhr einer Wassermenge dw zu einer Lösung gleich $dw . \Sigma p\, dv$; die Σ über alle Teile des

---

1) Kirchhoff, Vorlesungen über Wärmetheorie, herausgegeben von M. Planck, p. 109—112. Leipzig 1894.

Prozesses zu erstrecken; p ist die Spannung des gesättigten Wasserdampfes, bei einigen Teilen des Prozesses über reinem Wasser, bei anderen Teilen über der Salzlösung. Indem Helmholtz diese äußere Arbeitsleistung berechnet, findet er in Gl. (92) p. 313 den Ausgangspunkt zur Aufstellung des Wertes der freien Energie.[1])

§ II. Nachdem er diese Aufstellung in § 73 der Vorlesungen ausgeführt hat, leitet er in § 74 einen Wert ab für die Arbeit, die nach außen geleistet werden kann, wenn in einer Lösung, die an verschiedenen Stellen verschiedene Konzentration hat, Salz auf reversible Weise von einer konzentrierteren Stelle zu einer weniger konzentrierten übergeführt wird.[2]) Dieser Wert liegt auch schon seiner Theorie der Konzentrationsströme zugrunde.

In Gl. (99) a. a. O. findet Helmholtz zunächst einen Ausdruck für jene Arbeit bei beliebiger Konzentration; in (99a) dann weiter für *große Verdünnung*. Es sei s die Dichtigkeit des Salzes, allein genommen, an *einer* Stellung der Lösung, $(s + \delta s)$ an einer anderen; wird dann die Salzmenge 1 in reversibler Weise von letzterer Stelle zu ersterer übergeführt, so ist der Wert der dabei gewonnenen äußeren Arbeit gleich:[3])

$$\text{(A)} \qquad R_w \frac{\vartheta . k}{s} . \delta s,$$

wo R_w die auf die Masseneinheit bezogene Gaskonstante des Wasserdampfes, ϑ die absolute Temperatur, k eine von der Temperatur und allen anderen Variablen unabhängige spezifische Konstante des betreffenden Salzes ist (siehe Helmholtz Vorlesungen p. 314 oben).

§ III. Die vorstehende Ableitung des Ausdruckes (A) macht die Einführung des osmotischen Druckes überflüssig. Zur vollständigen Ableitung der Gesetze verdünnter Lösungen muß aber zu (A) noch hinzutreten der Beweis, daß $R_w . k$ gleich ist der Gaskonstante R des gasförmig gedachten gelösten Salzes. Diesen Beweis füge ich folgendermaßen hinzu, ebenfalls ohne Benutzung des osmotischen Druckes, indem ich aber wie van't Hoff das Henrysche Gesetz für absorbierte Gase

1) Vgl. Sitz.-Ber. d. Marburger Gesellsch. Juni 1902. p. 68—72. Gl. V.
2) l. c. p. 72—75.
3) l. c. Gl. XIII. p. 76.

anwende. In diesem § III soll dabei noch von einer halbdurchlässigen Membran Gebrauch gemacht werden; in den §§ IV und V sollen dann Überlegungen angestellt werden, ob nicht auch diese entbehrt werden kann.

Die Gültigkeit des Wertes (A) für die äußere Arbeit, die bei reversibler Salzüberführung von der Stelle mit dem Gehalt s zu einer mit dem Gehalt $s + \delta s$ gewonnen werden kann, wird nicht davon abhängen, ob das Gelöste ein Salz, oder eine Säure, oder eine Base ist, oder welche chemische Qualität ihm zukommt; sie wird auch nicht davon abhängen, welchen Aggregatzustand die gelöste Substanz *außerhalb* der Lösung in reinem Zustande annimmt, welcher Aggregatzustand ja doch selbst für ein und dieselbe Substanz von Druck und Temperatur abhängig ist. So kann man z. B. als gelöstes Salz Salmiak, als gelöste Säure Kohlensäure außerhalb der Lösung bei gar nicht sehr untereinander und von den gewöhnlichen verschiedenen Temperaturen jeden der drei Aggregatzustände annehmen; Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Ammoniak u. a. können wir außerhalb der Lösung als Flüssigkeiten oder als Gase erhalten. Wir werden

$$\text{(A):} \qquad R_w \frac{\vartheta . k}{s} \delta s$$

also auch für den Wert der äußeren Arbeit ansehen können, wenn in der Lösung eines (absorbierten) Gases die Masseneinheit des Gases von einer Stelle mit dem Gehalte $(s + \delta s)$ zu einer mit s reversibel übergeführt wird, z. B. in einer Gaskonzentrationskette. Diese Überführung kann nun aber auch in einer anderen, bisher noch nicht betrachteten Weise reversibel geschehen. Die Gaslösung von dem Gehalte $(s + \delta s)$ sei in einem Zylinder mit Stempel enthalten. Die Lösung fülle den Raum unterhalb des Stempels nicht aus, sondern oberhalb der Lösung sei freies Gas mit dem Drucke $\mathfrak{P}$, dem (bei der konstanten Temperatur ϑ) das spezifische Volumen $\mathfrak{v}$ entspreche, vorhanden. Der Wert des Gasdruckes $\mathfrak{P}$ über der Lösung ist dann nach Maßgabe des Absorptionskoeffizienten des Gases für die Konzentration $(s + \delta s)$ gegeben. Zunächst denke man sich den Dampf des Lösungsmittels von dem Gasraum dadurch fern gehalten, daß der letztere und die Lösung durch eine nur für das Gas durchlässige Membran, eine semipermeable Membran,

voneinander getrennt seien. Durch Hochziehen des Stempels werde die gegenüber der Gesamtmenge kleine Menge $\delta\mathfrak{m}$ des Gases der Lösung isotherm entzogen und vergast. Dabei wird vom Gase die äußere Arbeit

$$\mathfrak{P}\,.\,\mathfrak{v}\,.\,\delta\mathfrak{m}$$

geleistet. Sodann wird von dem freien Gase dicht unter dem Stempel die Menge $\delta\mathfrak{m}$ von der übrigen Gasmenge durch eine völlig undurchlässige Scheidewand abgesperrt, und diese Gasmenge $\delta\mathfrak{m}$ ausgedehnt bis auf einen geringeren Druck $\mathfrak{p}$, welcher geringere Druck derjenige sein soll, bei dem das freie Gas sich im Absorptionsgleichgewicht mit der Lösung von der geringeren Konzentration s befinden würde. Das spezifische Volumen des Gases beim Druck $\mathfrak{p}$ (und der Temperatur ϑ) sei $\mathfrak{V}$; dann ist die Arbeit der Gasmenge $\delta\mathfrak{m}$ bei ihrer Ausdehnung vom Druck $\mathfrak{P}$ bis zum Druck $\mathfrak{p}$, wenn v das variable spezifische Volumen und p den variablen Druck bedeutet:

$$\delta\mathfrak{m}\,.\int\limits_{\mathfrak{v}}^{\mathfrak{V}} p\,d\,v.$$

Nachdem die Gasmenge $\delta\mathfrak{m}$ bis zu dem niedrigeren Druck $\mathfrak{p}$ ausgedehnt worden ist, kann sie in einem zweiten Zylinder mit Stempel in Berührung gebracht werden mit der Lösung von der Konzentration s, und durch Niederdrücken des Stempels in die Lösung hineingetrieben werden. Da das spezifische Volumen des Gases dabei gleich $\mathfrak{V}$ sein sollte, leistet es dabei die äußere Arbeit:

$$-\,\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{V}\,.\,\delta\mathfrak{m}.$$

Von diesen drei einzelnen Arbeitsleistungen sind die erste und letzte entgegengesetzt gleich, da bei gegebener Temperatur nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz: $\mathfrak{P}\,.\,\mathfrak{v} = \mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{V}$ ist. Bleibt also insgesamt nur die Arbeitsleistung bei dem zweiten Teilprozeß. Setze $p = R\,\vartheta\,/\,v$, so wird die Arbeit:

$$\delta\mathfrak{m}\,.\,R\,\vartheta\int\limits_{\mathfrak{v}}^{\mathfrak{V}}\frac{d\,v}{v} = \delta\mathfrak{m}\,.\,R\,\vartheta\log\frac{\mathfrak{V}}{\mathfrak{v}}\,.$$

Führe statt der spezifischen Volumina $\mathfrak{V}$ und $\mathfrak{v}$ die zugehörigen Dichtigkeiten des freien Gases $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{E}$ ein, so ist:

$$\mathfrak{V}:\mathfrak{v} = \mathfrak{E}:\mathfrak{e}.$$

Für die Dichtigkeiten $(\varepsilon + \delta \varepsilon)$ und ε des Gases innerhalb der beiden Lösungen gilt nun nach dem Henryschen Gesetz für die Gasabsorption:

$$(\varepsilon + \delta \varepsilon) : \varepsilon = \mathfrak{E} : \mathfrak{e}.$$

Da nach seiner Definition: $(s + \delta s) : s = (\varepsilon + \delta \varepsilon) : \varepsilon$, so folgt $\mathfrak{V} : \mathfrak{v} = (s + \delta s) : s$, und die Arbeit bei der reversiblen Überführung von $\delta \mathfrak{m}$:

$$\delta \mathfrak{m} \,.\, R\, \vartheta \log \left(\frac{s + \delta s}{s}\right).$$

Für kleine δs, und bezogen auf die Überführung der Masseneinheit, wird die Arbeit gleich:

$$R \,.\, \vartheta \,.\, \frac{\delta s}{s}.$$

Dieser Wert gleichgesetzt dem von Helmholtz abgeleiteten (A):

$$R_w \vartheta \,.\, k \frac{\delta s}{s}$$

ergibt das Resultat:

(B) $$\boldsymbol{R_w \,.\, k = R.}$$

Die beiden Gleichungen (A) und (B) genügen zur *vollständigen* Begründung einer Theorie der verdünnten Lösungen. Man pflegt eine solche meist in der Form der Analogie des gelösten Körpers mit dem Gaszustande auszudrücken. In den Helmholtzschen Vorlesungen ist in Anknüpfung an die dortige Gleichung (99a) [unser obiges (A)] gezeigt, wie die Analogie mit den Gasgesetzen für das fingierte Expansivbestreben p des Salzes in der Form der dortigen Gleichung (101) aus (A) hervorgeht [1])

$$p\, v = R_w \,.\, k \,.\, \vartheta.$$

Diese Gleichung enthält die Analogie mit Boyle-Mariottes und Gay-Lussacs Gesetz. Wird in diese Gleichung das durch (B) ausgedrückte Resultat eingeführt, so ergibt sich auch das von van't Hoff abgeleitete, dem Avogadroschen analoge Gesetz der verdünnten Lösungen. Siehe die Konsequenzen in den Anm. d. Herausgebers im 6. Bande der Helmholtzschen Vorlesungen, p. 322 und 323. [2])

1) Vgl. Marburger Sitz.-Ber. l. c. p. 77—78.

2) Vgl. l. c. p. 82.

§ IV. Der Beweis des vorigen Paragraphen schloß den Dampf des Lösungsmittels von dem Gasraum oberhalb desselben durch Anbringung einer semipermeablen Membran aus. Es fragt sich nun weiter, ob man nicht auch dieser entraten kann. Das wäre in der Tat möglich, aber auch nur dann möglich, wenn die Dampfspannung des Gelösten sehr groß ist gegenüber derjenigen des Lösungsmittels. Man pflegt ja aber in der Thermodynamik häufig Beweise anzuwenden auch auf Fälle, bei denen *streng* genommen die Gültigkeitsbedingungen des Beweises nicht erfüllt sind, welche Fälle aber prinzipiell in dieselbe Kategorie gehören mit solchen anderen Fällen, in denen die Bedingungen als erfüllt angesehen werden können. Der Prozeß der sogenannten isothermen Destillation, der den Ableitungen des § 72 der Helmholtzschen Vorlesungen zugrunde liegt, könnte ja auch streng genommen nur bei solchen Lösungen ausgeführt werden, bei denen die Dampfspannung des Gelösten gleich Null wäre, was ebenfalls nie vollkommen erfüllt ist. Trotzdem könnte man sich aber vielleicht doch sogar theoretisch eine Lösung denken, für welche bei *einer* sehr extremen Temperatur die Dampfspannung des Gelösten groß wäre gegenüber derjenigen des Lösungsmittels; bei einer *anderen* im entgegengesetzten Sinne extremen Temperatur umgekehrt. Wenigstens folgt aus den Messungen von Georg W. A. Kahlbaum für zahlreiche Substanzen ein Durchschneiden ihrer Dampfspannungskurven, und zwar auch für miteinander mischbare Substanzen, deren eine in der anderen lösbar ist, so für Ameisensäure und Wasser[1]) sowie für eine Reihe anderer organischer Verbindungen.[2])

Mir scheinen daher die Annahmen, die für die Ableitung der Gleichungen (A) und (B) dann zu machen sind, wenn man von semipermeablen Membranen absehen will, nicht bedenklicher zu sein, als andere in der Thermodynamik geläufige Annahmen auch.

---

1) Georg W. A. Kahlbaum, Ztschr. physik. Chem. **13**, p. 33, 34; 1894.

2) Georg W. A. Kahlbaum, Zeitschr. phys. Chem. **26**. p. 605. 1898. Studien über Dampfspannkraftmessungen, Basel bei Schwabe. II. Abt. 1. Hälfte. 1897. p. 221.

§ V. Indessen haben mich doch solche Bedenken eines sehr geschätzten Fachgenossen gegen die Betrachtungen mit Weglassung der semipermeablen Membran veranlaßt, diese dahin zu verallgemeinern, daß sowohl der Partialdruck π_g des Gelösten — nennen wir es auch weiterhin Gas — als auch die Dampfspannung π_w des Lösungsmittels — nennen wir es auch weiterhin Wasser — berücksichtigt werden.

Wir wollen dann durch einen Prozeß analog dem des § III eine gewisse Menge des Gases der konzentrierteren Lösung entnehmen und der verdünnteren zuführen. Beim Hochziehen des Stempels wird jetzt aber der konzentrierteren Lösung zusammen mit der Gasmenge auch eine gewisse Menge Wasserdampf entnommen. Dessen Dampfspannung ist kleiner als diejenige über der verdünnteren Lösung. Ohne weiteres kann also dieser Wasserdampf nicht reversibel in Gleichgewichtsberührung mit der verdünnteren Gaslösung gebracht werden. Vielmehr müßte, soweit es auf den Wasserdampf ankommt, das feuchte Gas nach Trennung von der konzentrierteren Lösung komprimiert werden bis seine Dampfspannung π_w gerade gleich der höheren über der verdünnteren Lösung ist, ehe es mit dieser in Berührung gebracht wird. Andererseits wäre dann aber der Partialdruck des Gases höher, als der verdünnteren Lösung entspricht, so daß ein reversibles Berühren mit letzterer in dieser Weise für das *Gas* unmöglich wäre. Dieser Hinderungsgrund kann beseitigt werden durch Vornahme eines Zwischenprozesses, zu welchem eine *Hilfslösung* erforderlich ist, in welcher ein anderes, selbst nicht flüchtiges Lösungsmittel zwar dasselbe Gas absorbiert, ohne jedoch Wasserdampf aufzunehmen. Solche Hilfslösungen lassen sich offenbar für viele Fälle verwirklichen; z. B. für Äthylätherdampf in Paraffin. Mit Benutzung einer derartigen Hilfslösung kann das feuchte Gas auf folgende Weise reversibel aus konzentrierterer in verdünntere Lösung transportiert werden.

Zuerst entnimmt man der konzentrierteren Lösung durch Hochziehen des Stempels eine kleine Quantität feuchten Gases; dabei habe das Gas allein den Partialdruck $\mathfrak{P}$. Dann trennt man die entnommene Menge von der Lösung und dehnt sie bis zum Partialdruck $\mathfrak{p}$ des Gases aus. Jetzt bringt man das feuchte Gas in Berührung mit der Hilfslösung, deren Kon-

zentration man so gewählt hat, daß der Partialdruck des Gases über ihr ebenfalls gleich $\mathfrak{p}$ ist. Nun komprimiert man das feuchte Gas bis der Wasserdampf diejenige höhere Spannung erlangt hat, welche der verdünnteren Gaslösung entspricht. Dabei wird gleichzeitig ein Teil der kleinen Gasquantität in die Hilfslösung hineingetrieben. Endlich trennt man das feuchte Gas von der Hilfslösung, kann es nun in Gleichgewichtsberührung bringen mit der verdünnteren Gaslösung und in diese gleichzeitig Gas und Wasserdampf hineintreiben. In solcher Weise ist der Prozeß reversibel.

Betrachtet man die äußeren Arbeitsleistungen bei diesem Prozeß, so erkennt man, daß die Arbeitswerte für die drei resultierenden Veränderungen voneinander unabhängig sind. Erstens ist eine gewisse Wassermenge δw von der einen zur anderen Lösung übergeführt worden. Die dabei geleistete äußere Arbeit ist durch den Partialdampfdruck π_w des Wassers als

$$\delta w \,.\, \Sigma' \pi_w \,.\, d v$$

gegeben; sie kann — was Nebensache ist — nach § I berechnet werden; sie ist wegen der Unabhängigkeit des Partialdruckes π_w von dem Partialdruck des Gases ebenfalls unabhängig von den mit letzterem vorgenommenen Prozessen. Zweitens wird eine gewisse Gasmenge der konzentrierteren Lösung entnommen und der Hilfslösung zugeführt. Diese Gasmenge kann ich als die letzte durch Hochziehen des Stempels entnommene ansehen, und die dabei und beim Hineindrücken in die Hilfslösung von *dieser* Gasmenge geleistete äußere Arbeit ganz für sich berechnen. [Diesen Teilprozeß kann man auch, wenn man will, am Schluß des Gesamtprozesses wieder rückgängig machen, indem man feuchtes Gas der konzentrierteren Gaslösung entnimmt, von dieser trennt, auf den Gaspartialdruck $\mathfrak{p}$ ausdehnt, aus der Hilfslösung durch weitere Ausdehnung Gas in unendlich kleiner Menge entnimmt, nach Trennung von der Hilfslösung das feuchte Gas komprimiert und schließlich wieder die vermehrte Gasmenge in die konzentriertere Lösung eintreibt.] Bleibt dann drittens nur noch das Resultat, daß eine gewisse Gasmenge δm beim Gaspartialdruck $\mathfrak{P}$ der konzentrierteren Lösung entzogen, auf den geringeren Druck $\mathfrak{p}$ gebracht, und bei diesem der verdünnteren Lösung zugeführt worden ist. Das

ist derselbe Prozeß, wie er in § III betrachtet wurde, und für die Arbeitsleistung bei ihm folgen dieselben beiden Werte, deren Gleichsetzung zur Beziehung (*B*) führte.

Die in diesem Paragraphen benutzte Hilfslösung hat zwar ähnliche Eigenschaften wie eine semipermeable Membran, wird aber in ganz anderer Weise benutzt als bei Einführung des osmotischen Druckes.

Zum Schluß möge, um Mißverständnissen vorzubeugen, nochmals ausdrücklich auf die Unabhängigkeit der vorstehenden Ableitungen bis einschließlich § III von den folgenden Paragraphen, und auf die Unabhängigkeit dieser beiden Paragraphen IV und V voneinander hingewiesen werden.

Marburg, i. H., Physikal. Instit. d. Univers.

(Eingegangen 30. September 1903.)

---

90. Der Bau einer besonderen Klasse von Transformationsgruppen.

Von **Wilhelm Killing** in Münster i. W.

Wie Lie gezeigt hat, ist der Bau der Transformationsgruppen für viele mathematische Fragen von Bedeutung. So ist zu hoffen, daß diese Theorie in nicht zu ferner Zeit auch für physikalische Probleme Bedeutung erlangen wird. Diese Erwägung möge es rechtfertigen, daß ich zum Angebinde für einen hervorragenden Vertreter der mathematischen Physik die Resultate über den Bau einer besonderen Klasse von Gruppen in gedrängter Kürze mitteile. Auf die Beweise einzugehen, muß ich mir aus mancherlei Gründen versagen.

1. Jede Transformationsgruppe, die von r Parametern abhängt, enthält auch r voneinander unabhängige infinitesimale Transformationen. Sind $\xi_1\, \delta t$, $\xi_2\, \delta t \ldots \xi_n\, \delta t$ die unendlich kleinen Änderungen, welche die Variabelen x_1, $x_2 \ldots x_n$ bei einer solchen Transformation erleiden, so bezeichnet Lie dieselbe durch das Symbol

$$Xf = \sum \xi_\nu \frac{\partial f}{\partial x_\nu}.$$

Ist

$$Yf = \sum \eta_\nu \frac{\partial f}{\partial x_\nu}$$

das Symbol einer zweiten inf. Transformation, so kann man aus beiden eine neue inf. Transformation bilden:

$$(X\,Y) = X(Y) - Y(X) = \sum \left(\xi_\mu \frac{\partial \eta_\nu}{\partial x_\mu} - \eta_\mu \frac{\partial \xi_\nu}{\partial x_\mu}\right) \frac{\partial f}{\partial x_\nu}.$$

Ein Grundgesetz der Theorie besagt nun, daß jedesmal, wenn Xf und Yf zwei inf. Transformationen derselben Gruppe sind, dieser auch die durch ihre Kombination erhaltene Transformation $(X\,Y)$ angehört. Sind demnach

$$X_1 f,\ X_2 f, \ldots X_r f \tag{1}$$

irgend r voneinander unabhängige inf. Transformationen einer

Gruppe, so ist jede andere inf. Transformation derselben Gruppe in der Form

$$e_1 X_1 + e_2 X_2 + \ldots + e_r X_r$$

darstellbar und für je zwei Marken ι und $\varkappa$ aus der Reihe $1 \ldots r$ besteht die Beziehung:

$$(2) \qquad (X_\iota X_\varkappa) = \sum_\varrho c_{\iota\varkappa\varrho} X_\varrho ,$$

wo sowohl die Koeffizienten e_λ wie die $c_{\iota\varkappa\varrho}$ konstante Werte haben. Außer den Gleichungen

$$c_{\iota\varkappa\varrho} + c_{\varkappa\iota\varrho} = 0$$

bestehen zwischen den Koeffizienten c noch weitere Relationen, welche sich aus den Gleichungen:

$$(3) \qquad (X_\iota (X_\varkappa X_\lambda)) + (X_\varkappa (X_\lambda X_\iota)) + (X_\lambda (X_\iota X_\varkappa)) = 0 ,$$

den sogenannten Jacobischen Identitäten, ergeben.

Besonders wichtig ist der Fall, daß die rechte Seite der Gleichung (2) gleich Null ist, weil in diesem Falle die beiden inf. Transformationen X_ι und $X_\varkappa$ eine zweigliedrige Untergruppe bestimmen, deren Transformationen miteinander vertauschbar sind.

Zahlreiche Eigenschaften der Gruppe sind bekannt, sobald man die in den Gleichungen (2) auftretenden Koeffizienten kennt. Daher wollen wir sagen, diese Koeffizienten bestimmen den Bau der Gruppe, oder mit anderen Worten: zwei Gruppen seien gleich gebaut (von gleicher Zusammensetzung, holoedrisch isomorph), wenn bei geeigneter Wahl der bestimmenden inf. Transformationen die Koeffizienten $c_{\iota\varkappa\varrho}$ in beiden Gruppen dieselben Werte annehmen.

2. Eine merkwürdige Klasse von Gruppen enthält nur solche zweigliedrige Untergruppen, deren Transformationen miteinander vertauschbar sind. Wenn Y_1 und Y_2 irgend zwei in einer solchen Gruppe enthaltene inf. Transformationen sind, und wenn dann gesetzt wird:

$$(Y_1 Y_2) = Y_3, \; (Y_1 Y_3) = Y_4 \ldots (Y_1 Y_{n-1}) = Y_n ,$$

wobei wir nur voraussetzen, daß keine der angegebenen Kombinationen ein verschwindendes Resultat liefert, so sind die inf. Transformationen

$$Y_1, Y_2, Y_3 \ldots Y_{n-1}, Y_n$$

voneinander unabhängig. Wir wollen im folgenden nur den Fall betrachten, daß bei geeigneter Wahl von Y_1 und Y_2 die Zahl n gleich r werden kann. Alsdann dürfen wir für die Untersuchung der Gruppe von den Gleichungen ausgehen:

$$(4)\quad (X_1 X_2) = X_3,\ (X_1 X_3) = X_4 \ldots (X_1 X_{r-1}) = X_r,\ (X_1 X_r) = 0.$$

Derartigen Gruppen lege ich wegen der zuerst angegebenen Eigenschaft den *Rang Null* und wegen der zweiten Eigenschaft den *Index* $r-2$ bei.

3. Um den Bau der r-gliedrigen Gruppen vom Range Null und vom Index $r-2$ zu bestimmen, dürfen wir zu den Gleichungen (4) die folgenden hinzufügen:

$$(5)\quad \begin{cases} (X_2 X_3) = a_{1,4} X_4 + a_{1,5} X_5 + a_{1,6} X_6 + \ldots \\ (X_3 X_4) = a_{2,6} X_6 + a_{2,7} X_7 + a_{2,8} X_8 + \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ (X_{\varkappa+1} X_{\varkappa+2}) = a_{\varkappa,2\varkappa+2} X_{2\varkappa+2} + a_{\varkappa,2\varkappa+3} X_{2\varkappa+3} + \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichungen dürfen natürlich nur die Transformationen $X_4 \ldots X_r$ vorkommen; man muß also X_ϱ durch Null ersetzen, falls $\varrho > r$ ist.

Die Berechtigung dieser Gleichungen ergibt sich aus der Jacobischen Identität für $1, \alpha, \beta$, welche wegen der Gleichungen (4) die Form annimmt:

$$(6)\qquad (X_1 (X_\alpha X_\beta)) = (X_\alpha X_{\beta+1}) + (X_{\alpha+1} X_\beta),$$

indem man die Forderung berücksichtigt, daß jede zweigliedrige Untergruppe nur vertauschbare Transformationen enthält.

Aus den Gleichungen (5) und (6) leiten wir unmittelbar die weiteren Beziehungen her:

$$(7)\quad (X_{\varkappa+1} X_{\varkappa+3}) = a_{\varkappa,2\varkappa+2} X_{2\varkappa+3} + a_{\varkappa,2\varkappa+3} X_{2\varkappa+4} + \ldots$$

sowie für jedes positive ganzzahlige λ die Gleichungen:

$$(8)\quad \begin{cases} (X_{\varkappa+1} X_{\varkappa+\lambda+3}) = \Big[a_{\varkappa,2\varkappa+2} - \binom{\lambda}{1} a_{\varkappa+1,2\varkappa+4} + \binom{\lambda-1}{2} a_{\varkappa+2,2\varkappa+6} \\ \qquad + (-1)^\nu \binom{\lambda+1-\nu}{\nu} a_{\varkappa+\nu,2\varkappa+\nu+2} + \ldots\Big] X_{2\varkappa+\lambda+3} \\ + \Big[a_{\varkappa,2\varkappa+3} + \ldots + (-1)^\nu \binom{\lambda+1-\nu}{\nu} a_{\varkappa+\nu,2\varkappa+\nu+3} + \ldots\Big] X_{2\varkappa+\lambda+4} \\ + \ldots \end{cases}$$

In diesen Gleichungen muß man wieder X_ϱ durch Null ersetzen, falls $\varrho > r$ ist. Zudem hat man in den Gleichungen (8) dem ν jeden ganzzahligen positiven Wert zu geben, der kleiner ist als $\frac{1}{2}(\lambda + 2)$.

4. Hiernach kommt unsere weitere Aufgabe darauf hinaus, die Bedingungen zu ermitteln, denen die in den Gleichungen (5) auftretenden Koeffizienten genügen müssen. Derartige Beziehungen bestehen nicht, wofern die Gliederzahl r der Gruppe kleiner ist als sieben; für solche Gruppen können daher in den Gleichungen (5), (7), (8) die Koeffizienten $a_{\varkappa\iota\varrho}$ ganz willkürlich angenommen werden. Dagegen gilt für jedes $r > 6$ und für jedes $\varkappa > 1$ die Gleichung:

$$(9) \qquad a_{\varkappa, 2\varkappa + 2} = 0.$$

Nun kann man aber X_2 durch $X_2 + q X_1$ ersetzen und dann q so wählen, daß auch $a_{1,4} = 0$ ist. Bei geeigneter Wahl von X_2 gilt daher die Relation (9) auch für $\varkappa = 1$.

5. Weitere Bedingungen brauchen nicht erfüllt zu werden, falls $r = 7$ oder $= 8$ ist. Um aber für größere Werte von r die verschiedenen Möglichkeiten zu übersehen, betrachten wir die Koeffizienten

$$(10) \qquad a_{1,5}, a_{2,7}, \quad a_{3,9} \ldots a_{\varkappa, 2\varkappa + 3} \ldots$$

und sehen zu, ob sich unter ihnen mindestens ein nicht verschwindender befindet oder ob sie sämtlich gleich Null sind. Im letzten Falle gehen wir zu den Koeffizienten

$$a_{1,6}, a_{2,8}, \quad a_{3,10} \ldots a_{\varkappa, 2\varkappa + 4}$$

über und machen dieselbe Unterscheidung. Wofern in den Gleichungen (5) nicht alle Koeffizienten gleich Null sind, gibt es jedenfalls einen bestimmten Wert von m von der Beschaffenheit, daß für jedes $\mu < m$ die sämtlichen Koeffizienten

$$a_{1,\mu + 5}, \quad a_{2,\mu + 7} \ldots a_{\varkappa, 2\varkappa + \mu + 3} \ldots$$

verschwinden, während mindestens ein Koeffizient aus der Reihe

$$(11) \qquad a_{1,m + 5}, \quad a_{2,m + 7} \ldots a_{\varkappa, 2\varkappa + m + 3} \ldots$$

von Null verschieden ist. Für $m = 0$ enthält bereits die Reihe (10) ein von Null verschiedenes Element; für $m = r - 5$ ist nur $a_{1,r}$ von Null verschieden. In dem Falle, daß bei der in 4. angegebenen Wahl von X_2 in den Gleichungen (5) alle

Koeffizienten verschwinden, wollen wir $m = r - 4$ setzen. Hiernach können wir die Gruppen in $r - 3$ verschiedene Klassen einteilen nach dem Werte von m, welcher der getroffenen Festsetzung entspricht.

6. Für die bei gegebenem m in (5) verbleibenden Koeffizienten bestehen keinerlei Bedingungen, falls $2m > r - 9$ ist. Liegt aber r zwischen $2m + 9$ und $3m + 12$, so müssen die Koeffizienten (11) einigen quadratischen Gleichungen genügen, während die übrigen ganz willkürlich sind. Sobald aber $r \geqq 3m + 12$ ist, vereinfachen sich die Resultate, und wir erhalten drei wesentlich voneinander verschiedene Möglichkeiten:

A. Die Größen (11) sind sämtlich von Null verschieden. Alsdann stehen sie zueinander in festen Verhältnissen, welche durch die Gleichungen bestimmt werden:

$$a_{\varkappa, 2\varkappa + m + 3} = \frac{2(2\varkappa + 2m + 3)}{\varkappa} a_{\varkappa + 1, 2\varkappa + m + 5}. \tag{12}$$

B. Von den Koeffizienten (11) ist nur der erste von Null verschieden, während alle übrigen verschwinden.

C. Die ersten Koeffizienten (11) sind gleich Null und nur eine gewisse, von r und vom m abhängende Anzahl derselben kann willkürliche, von Null verschiedene Werte annehmen, und diese müssen am Ende der Reihe (11) stehen. Für $m = 0$ ist nur der letzte Koeffizient dieser Reihe von Null verschieden, ebenso für $m = 1$ bei ungeradem r; dagegen bleiben die beiden letzten Koeffizienten für $m = 1$ bei geradem r willkürlich. Allgemein unterliegen für $m = 2n$ die letzten $n + 1$ Koeffizienten keiner weiteren Beschränkung als der, daß sie nicht sämtlich verschwinden dürfen, während man für $m = 2n + 1$ unterscheiden muß, ob die Gliederzahl r ungerade oder gerade ist: im ersten Falle können die letzten $n + 1$, im zweiten die letzten $n + 2$ Koeffizienten ganz beliebige Werte erhalten.

7. Ich muß es mir versagen, für $r > 3m + 12$ auf die weiteren Koeffizienten einzugehen. Dagegen glaube ich, folgende Bemerkung beifügen zu sollen.

Die beiden inf. Transformationen X_1 und X_2, von denen wir bei der Aufstellung der Gleichungen (4) ausgegangen sind, können durch zwei andere ersetzt werden, welche ebenfalls allgemeinen Charakter besitzen; d. h. will man für

$$(13) \qquad \begin{cases} Y_1 = e_1 X_1 + e_2 X_2 + \ldots + e_r X_r \\ Y_2 = q_1 X_1 + q_2 X_2 + \ldots + q_r X_r, \end{cases}$$

wo $e_1 \ldots e_r$, $q_1 \ldots q_r$ bloße Konstante sind, die Transformationen Y_1 und Y_2 zugrunde legen, so muß die Determinante $e_1 q_2 - e_2 q_1$ von Null verschieden sein. Alsdann darf man setzen:

$$(Y_1 Y_2) = Y_3, \ (Y_1 Y_3) = Y_4 \ldots (Y_1 Y_{r-1}) = Y_r,$$

und findet:

$$Y_3 = h_3 X_3 + \ldots + h_r X_r, \ Y_4 = k_4 X_4 \ldots + k_r X_r \ldots,$$

wo $h_3, k_4 \ldots$ von Null verschieden sind. Man kann daher auch die Kombinationen $(Y_\alpha Y_\beta)$ durch $Y_4, Y_5 \ldots Y_r$ darstellen und erhält dabei Gleichungen, welche ganz den Gleichungen (5), (7), (8) entsprechen; nur können die Koeffizienten ihre Werte ändern. Diese Änderungen müssen berücksichtigt werden, wenn man untersuchen will, ob zwei verschiedene Gruppen gleich gebaut sind oder nicht. In dieser Beziehung gelten aber die beiden wichtigen Gesetze:

a) Wenn man zur Bestimmung des Baues der Gruppe irgend zwei andere inf. Transformationen von allgemeinem Charakter zugrunde legt, so bleibt die oben definierte Zahl m ungeändert.

b) Die Verhältnisse der unter (11) aufgestellten Koeffizienten ändern sich hierbei nicht.

Die obige Einteilung unserer Gruppen sowohl nach der Zahl m als auch für jedes einzelne m in die drei verschiedenen Klassen A, B, C ist daher von der Wahl der benutzten inf. Transformationen X_1 und X_2 unabhängig und trägt einen invarianten Charakter.

Münster i. W., im September 1903.

(Eingegangen 30. September 1903.)

91. Bemerkungen zum Virialtheorem.

Von **H. A. Lorentz** in Leiden.

I. Der Virialsatz in der Gastheorie.

§ 1. Bekanntlich wird in der kinetischen Molekulartheorie für die Ableitung der Zustandsgleichung oft die von **Clausius** herrührende Beziehung zwischen dem sogenannten Virial der Kräfte und der kinetischen Energie des Molekülsystems benutzt.[1]) Zu den Schlüssen, die sich daraus ergeben, kann man indes auch auf einem anderen, und zwar auf einem sehr naheliegenden Wege gelangen. Da ich diese Methode in der Literatur nicht erwähnt finde, so erlaube ich mir, dieselbe hier kurz zu entwickeln, obgleich Prof. **Boltzmann** gewiß nichts Neues darin finden wird.

Bezeichnet man für ein System materieller Punkte die Massen mit m, die rechtwinkligen Koordinaten mit x, y, z, die Kraftkomponenten mit X, Y, Z und die kinetische Energie mit $\mathfrak{T}$, so lautet der Virialsatz:

$$- \tfrac{1}{2} \sum (x X + y Y + z Z) =$$
$$- \tfrac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum m \left(x \frac{dx}{dt} + y \frac{dy}{dt} + z \frac{dz}{dt} \right) + \mathfrak{T},$$

oder, wenn r die Entfernung eines Punktes vom Koordinatenursprung bedeutet,

$$(1) \qquad - \tfrac{1}{2} \sum (x X + y Y + z Z) = - \tfrac{1}{4} \frac{d^2}{dt^2} \sum m r^2 + \mathfrak{T}.$$

Diese Gleichungen, in welchen die Summen sich über sämtliche Punkte des Systems erstrecken, vereinfachen sich, wenn man es mit einer stationären Bewegung zu tun hat. Es verschwindet dann das erste Glied rechts und es wird

$$(2) \qquad - \tfrac{1}{2} \sum (x X + y Y + z Z) = \mathfrak{T}.$$

1) **Van der Waals**, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Kapitel II; **Boltzmann**, Vorlesungen über Gastheorie, Abschnitt V.

Den Wert des links stehenden Ausdrucks, des Virials, erhält man am leichtesten, wenn man denselben auffaßt als die mit $-1/2\,\varepsilon$ multplizierte Arbeit der Kräfte bei den Verrückungen

$$\delta x = \varepsilon x, \quad \delta y = \varepsilon y, \quad \delta z = \varepsilon z$$

(ε unendlich kleine Konstante), d. h. bei einer in allen Richtungen gleichen Dilatation. Ist z. B. die Oberfläche eines Körpers vom Volumen v einem normalen Druck ausgesetzt. der pro Flächeneinheit die an allen Stellen gleiche Größe p hat. dann hat man die Arbeit dieses Druckes bei einer Volumenzunahme $3\,\varepsilon v$ mit $-1/2\,\varepsilon$ zu multiplizieren. Das Resultat ist $\frac{3}{2} p v$ und es ergibt sich daher, wenn man von den inneren Kräften absieht und für die kinetische Energie pro Volumeneinheit T schreibt, die bekannte Formel

$$p = \tfrac{2}{3} T. \tag{3}$$

Im allgemeinen sind auch die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu berücksichtigen. Wenn z. B. zwischen zwei um r voneinander entfernten materiellen Punkten längs der Verbindungslinie die gleichen und entgegengesetzten Kräfte R wirken, wobei eine Abstoßung positiv heißen möge, dann ist das Virial der inneren Kräfte

$$-\tfrac{1}{2} \sum r R.$$

Jedes Paar von materiellen Punkten liefert ein Glied zu dieser Summe.

Es möge noch daran erinnert werden, daß die Gleichung (2) nicht bloß für ein System materieller Punkte, sondern auch für ein System beliebig gebauter Teilchen gilt. Nur hat man in diesem Falle unter x, y, z die Koordinaten des Schwerpunktes eines Teilchens zu verstehen, unter X, Y, Z die Komponenten der gesamten auf ein Teilchen wirkenden Kraft, und unter $\mathfrak{T}$ die kinetische Energie, welche die Teilchen wegen der Bewegung ihrer Schwerpunkte besitzen. Ist ein Körper aus mehratomigen Molekülen zusammengesetzt, so kann man den Satz in zweierlei Weise anwenden, indem man entweder die Moleküle oder die einzelnen Atome ins Auge faßt.

§ 2. Man kommt nun zu denselben Resultaten, wenn man seine Aufmerksamkeit auf die gesamte Bewegungsgröße der in

einem bestimmten festen Raum liegenden Teilchen richtet. Diesen Ausdruck „gesamte Bewegungsgröße" wollen wir so verstehen, daß für jedes Teilchen, dessen Schwerpunkt in dem Raume liegt, das volle Bewegungsmoment in Rechnung gebracht wird, auch dann, wenn das Teilchen von der Grenzfläche des Raumes durchschnitten wird. Demgemäß wollen wir auch sagen, daß die ganze Bewegungsgröße eines Teilchens durch diese Fläche hindurchgetragen werde, sobald der Schwerpunkt durch dieselbe hindurchgeht.

Offenbar kann sich die in dem betrachteten Raume enthaltene Bewegungsgröße aus zwei Ursachen ändern. Erstens können auf die Teilchen, deren Schwerpunkte in dem Raume liegen, Kräfte wirken, die entweder von den übrigen Teilchen des Systems, oder von fremden Körpern ausgehen. Zweitens werden infolge der Molekularbewegung eine gewisse Anzahl von Teilchen den Raum verlassen oder in denselben hineintreten, wobei jedes sein Bewegungsmoment mit sich führt. Ist der Zustand stationär, wie das angenommen werden soll, so müssen sich die beiden Änderungsursachen kompensieren.

Wir wollen uns auf Fälle beschränken, wo die Molekularbewegung nach allen Seiten hin in derselben Weise stattfindet. Dann gilt ganz allgemein folgender bekannte Satz. Die Differenz der nach der Richtung der Normale n genommenen Bewegungsgrößen, welche pro Flächeneinheit und pro Zeiteinheit durch eine beliebige Ebene in dem Körper nach der positiven und nach der negativen Seite hindurchgetragen werden, beträgt $\frac{4}{3}T$. Mit der positiven Seite ist hier die gemeint, nach welcher die Normale zeigt, und T bedeutet die kinetische Energie, welche in der Volumeneinheit wegen der Bewegung der Schwerpunkte vorhanden ist.

Wir betrachten einen Körper, auf dessen Inneres äußere Kräfte, wie die Schwerkraft, nicht wirken. Auf der oberen Seite möge derselbe mit einem horizontalen Kolben in Berührung sein. In diesem Körper denken wir uns ein rechtwinkliges Parallelepiped, von dem eine Seitenfläche an dem Kolben liegt. Diese Fläche habe die Größe 1 und die gegenüberstehende in dem Körper liegende Seitenfläche möge mit S bezeichnet werden.

Es soll nun für diesen Teil des Körpers die Gleich-

gewichtsbedingung, und zwar was die Bewegungsgröße in vertikaler Richtung betrifft, gesucht werden. Man überzeugt sich leicht davon, daß man zu diesem Zwecke nur auf den vom Kolben ausgeübten Druck p, auf die Kräfte, welche an der Grundfläche zwischen den innerhalb und außerhalb des Parallelepipeds liegenden Teilchen wirken, und auf die durch die Grundfläche hindurchgehende Bewegungsgröße zu achten hat.

§ 3. Sieht man zunächst gänzlich von den Kräften zwischen den Teilchen ab, so wird das Problem sehr einfach. Der vom Kolben ausgeübte Druck erteilt dem Inhalte unseres Parallelepipeds pro Zeiteinheit die vertikal nach unten gerichtete Bewegungsgröße p, und der Zustand kann nur dann stationär sein, wenn eine gleiche Bewegungsgröße den Raum an der Unterseite verläßt. Dies führt sofort auf die Gleichung (3).

Um nun weiter auch die Wirkungen zwischen den Teilchen zu berücksichtigen, haben wir zu beachten, daß diese eine vertikale Kraft zur Folge haben, die an der Grundfläche von den äußeren auf die inneren Teilchen ausgeübt wird. Diese Kraft sei A, positiv gerechnet, wenn sie abwärts gerichtet ist. Die Formel (3) ist jetzt durch

$$p + A = \tfrac{2}{3} T \tag{4}$$

zu ersetzen. Wären z. B. nur die von van der Waals angenommenen anziehenden Kräfte vorhanden, so wäre A einfach die resultierende Anziehung zwischen den auf beiden Seiten einer beliebigen Ebene liegenden Teilen des Körpers. Man sieht leicht, daß dieselbe dem Quadrat der Dichte proportional gesetzt werden darf, so daß A in das Glied a/v^2 der van der Waalsschen Gleichung übergeht. Nebenbei möge bemerkt werden, daß bei dieser Betrachtung nur von der Anziehung im Innern des Körpers die Rede ist; man erkennt demzufolge unmittelbar, daß das Resultat unabhängig ist von dem komplizierten Zustande, der vielleicht in der Grenzschicht des Körpers besteht.

Auch dann, wenn nebst den anziehenden auch abstoßende Kräfte wirksam sind, gilt die Gleichung (4), vorausgesetzt, daß man unter A die Resultierende aller Kräfte verstehe. Ist z. B. ein fester Körper vom luftleeren Raum umgeben, so muß diese Resultierende genau den Wert $\frac{2}{3} T$ haben.

Wir wollen jetzt ein System elastischer Kugeln betrachten, die nur bei den Zusammenstößen aufeinander wirken. Denken wir uns, daß jeder Stoß eine gewisse Zeit (die wir nachher sich dem Grenzwerte Null nähern lassen können) in Anspruch nimmt, dann ist es klar, daß in einem beliebig gewählten Augenblick eine gewisse Anzahl von Molekülpaaren gerade in dem Akt des Zusammenstoßens begriffen sind. Unter diesen Paaren gibt es einige von solcher Lage, daß der Schwerpunkt des einen Teilchens oberhalb und der Schwerpunkt des anderen unterhalb der Grundfläche des Parallelepipeds liegt. Die auf die zuerst genannten Teilchen wirkenden Kräfte setzen sich zu einer aufwärts gerichteten Resultierenden B zusammen; und die Gleichung für den stationären Zustand nimmt die Gestalt

$$p - B = \tfrac{2}{3} T$$

an. Man gelangt dann weiter zu dem Gliede, das in der van der Waalsschen Gleichung den Einfluß des Molekularvolumens ausdrückt, wenn man B mittels geeigneter Kunstgriffe berechnet. Darauf braucht hier nicht eingegangen zu werden, da diese Kunstgriffe dieselben sind, die in Anwendung kommen müssen, wenn man das Problem mit Hilfe des Virialsatzes behandeln will.[1])

§ 4. Um uns hiervon zu überzeugen und die Äquivalenz der beiden Methoden darzutun, gehen wir auf die Annahme zurück, daß in einem System materieller Punkte die § 1 mit R bezeichneten Kräfte wirksam sind. Von allen Punktpaaren betrachten wir nun diejenigen, für welche die Verbindungslinie r, und also auch die Kraft R eine bestimmte Richtung und Größe hat; wir nennen N die Anzahl der in der Volumeneinheit liegenden Anfangspunkte dieser gleichgerichteten und gleichen Strecken r und ϑ den spitzen Winkel, welchen letztere mit der Vertikalen bilden. Die Grundfläche des Parallelepipeds wird dann von $N r \cos \vartheta$ dieser Verbindungslinien geschnitten und die ausgewählten Punktpaare liefern zu der Kraft B den Anteil

$$N r R \cos^2 \vartheta.$$

Man erhält hieraus die volle Abstoßung B mittels einer Summation, deren Resultat sich auf die Form

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann., 12. p. 127. 1881.

$$\tfrac{1}{3}\sum r R$$

bringen läßt, wo das Zeichen Σ sich auf sämtliche Punktpaare in der Volumeneinheit bezieht. Die schließlich resultierende Gleichung

$$p - \tfrac{1}{3}\sum r R = \tfrac{2}{3} T$$

stimmt genau mit derjenigen überein, die aus (2) entsteht, wenn man für die Viriale des Druckes und der Kräfte R die § 1 angegebenen Werte einsetzt.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß man bei einem mehratomigen Körper die jetzt geschilderte Methode, ebensogut wie den Virialsatz in zwei verschiedenen Weisen anwenden kann (§ 1).

II. Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen elektrischen Dipols.

§ 5. Für ein konservatives System, dessen potentielle Energie wir mit U, und dessen konstante Gesamtenergie wir mit E bezeichnen, verwandelt sich (1) in die interessante Gleichung

$$\frac{d^2}{d t^2}\sum m r^2 = 2\sum(x X + y Y + z Z) - 4 U + 4 E, \tag{5}$$

deren rechte Seite nur von der Konfiguration abhängt, und die sich in einigen Fällen integrieren läßt. Es gelingt das z. B., wenn man es mit einem einzigen Punkte zu tun hat, der einer von O ausgehenden, von der Entfernung r abhängigen Kraft R unterworfen ist. Setzt man dann

$$U = \int_r^\infty R\, d r,$$

so wird die Gleichung:

$$m\frac{d^2(r^2)}{d t^2} = 2\left[r R - 2\int_r^\infty R\, d r\right] + 4 E, \tag{6}$$

woraus sich leicht die in der Theorie der Zentralbewegung auftretende Beziehung zwischen r und t ergibt.

§ 6. Ein zweites Beispiel, worauf hier etwas näher eingegangen werden möge, liefert die Bewegung eines Punktes in einem Kraftfelde, in dem die potentielle Energie eine homogene Funktion — 2. Grades der Koordinaten ist. Da dann

$$xX + yY + zZ = -\left(x\frac{\partial U}{\partial x} + y\frac{\partial U}{\partial y} + z\frac{\partial U}{\partial z}\right) = 2\,U,$$

so wird die rechte Seite von (5) unabhängig von den Koordinaten.

Wir betrachten speziell den Fall, daß die potentielle Energie gleich x/r^3, multipliziert mit einem konstanten Koeffizienten ist. Dieses Problem ist von Interesse für die Elektronentheorie, da man auf dasselbe geführt wird, wenn ein Elektron unter dem Einflusse eines festen Teilchens steht, das, in geringer Entfernung voneinander, gleiche positive und negative Ladung trägt.

Es sei $a\,m\,x/r^3$ die potentielle Energie, wobei a positiv sein möge, und $E = m\,C_1$. Aus der Gleichung (5), oder

$$\frac{d^2(r^2)}{d\,t^2} = 4\,C_1$$

folgt dann

$$\tfrac{1}{2}r^2 = C_1\,t^2 + C_2\,t + C_3\,, \tag{7}$$

mit folgenden Werten der Integrationskonstanten:

$$C_1 = \tfrac{1}{2}u_0^{\,2} + a\frac{x_0}{r_0^{\,3}}, \qquad C_2 = r_0\left(\frac{d\,r}{d\,t}\right)_0 = r_0\,u_0\,\cos\vartheta_0, \qquad C_3 = \tfrac{1}{2}r_0^{\,2}.$$

Hier ist u die Geschwindigkeit und ϑ der Winkel, den die Bewegungsrichtung mit dem verlängerten Radiusvektor einschließt, während der Index 0 die Anfangswerte, für $t = 0$, anzeigen soll.

Es läßt sich nun sofort entscheiden, ob der Punkt im Laufe der Bewegung den Ursprung O erreichen wird. Natürlich ist das nur möglich, wenn die Größe

$$C_2^{\,2} - 4\,C_1\,C_3 = -\,r_0^{\,2}u_0^{\,2}\,\sin^2\vartheta_0 - 2\,a\frac{x_0}{r_0}$$

positiv ist. Indem wir nun auf einige spezielle Fälle übergehen, uns auf positive t beschränken, und, wenn einmal der Ursprung erreicht ist, den Vorgang nicht weiter verfolgen, können wir folgendes sagen:

Ist x_0 positiv, so entfernt sich der Punkt ins Unendliche, entweder direkt, oder (falls $\vartheta_0 > \frac{1}{2}\pi$) nachdem r ein Minimum geworden ist.

Es sei zweitens $x_0 < 0$. Dann kommt es auf den Wert der Anfangsgeschwindigkeit an. Ist diese so klein, daß $C_1 < 0$, so kommt es, welchen Wert ϑ_0 auch haben möge,

immer zu einem Zusammentreffen mit O, und zwar wird r vorher ein Maximum, wenn $\vartheta_0 < \frac{1}{2}\pi$. Ist dagegen die Anfangsgeschwindigkeit so groß, daß $C_1 > 0$, dann kann O nur erreicht werden, wenn $\vartheta_0 > \frac{1}{2}\pi$ und

$$\sin\vartheta_0 < \frac{1}{u_0}\sqrt{-\frac{2\,a\,x_0}{r_0^{\,3}}}.$$

Die Werte von t, für welche r Null, oder zu einem Maximum bezw. Minimum wird, lassen sich in jedem Fall leicht angeben.

§ 7. Dank der Gleichung (7) kann man die Integration der Bewegungsgleichungen

$$\frac{d^2 x}{d\,t^2} = a\left(3\,\frac{x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3}\right), \quad \frac{d^2 y}{d\,t^2} = 3\,a\,\frac{x\,y}{r^5}, \quad \frac{d^2 z}{d\,t^2} = 3\,a\,\frac{x\,z}{r^5}$$

jetzt vollständig zu Ende führen. Es ist zunächst

$$y\frac{d^2 x}{d\,t^2} - x\frac{d^2 y}{d\,t^2} = -\,a\frac{y}{r^3}, \quad z\frac{d^2 x}{d\,t^2} - x\frac{d^2 z}{d\,t^2} = -\,a\frac{z}{r^3},$$

und es ergibt sich weiter, wenn man diese Gleichungen mittels der Formeln

$$x = r\cos\varphi, \quad y = r\sin\varphi\cos\chi, \quad z = r\sin\varphi\sin\chi$$

auf Polkoordinaten transformiert, und sie zueinander addiert, nachdem man die erste mit $\cos\chi$ und die zweite mit $\sin\chi$ multipliziert hat,

$$\frac{d}{d\,t}\left(r^2\frac{d\,\varphi}{d\,t}\right) - r^2\sin\varphi\,\cos\varphi\left(\frac{d\,\chi}{d\,t}\right)^2 = \frac{a}{r^2}\sin\varphi. \tag{8}$$

Für die Projektion der Bewegung auf die $y\,z$-Ebene gilt offenbar der Flächensatz, so daß

$$r^2\,\sin^2\varphi\,\frac{d\,\chi}{d\,t} = C_4, \tag{9}$$

wo C_4 eine neue Konstante ist. Wir substituieren den hieraus folgenden Wert von $d\chi/dt$ in (8), multiplizieren diese Gleichung mit r^2, und führen die durch

$$t' = \int\frac{d\,t}{r^2} = \frac{1}{2}\int\frac{d\,t}{C_1\,t^2 + C_2\,t + C_3}$$

bestimmte neue Variabele ein. Die dann entstehende Gleichung

$$\frac{d^2\varphi}{d\,t'^2} = a\,\sin\varphi + C_4^{\,2}\,\frac{\cos\varphi}{\sin^3\varphi}$$

können wir integrieren, wenn wir sie vorher mit $d\varphi / d t'$ multiplizieren. Wir erhalten dann schließlich

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dt'}\right)^2 = -a\cos\varphi - \frac{C_4^2}{2\sin^2\varphi} + \frac{1}{2}C_5,$$

$$t' = \int \frac{d\varphi}{\sqrt{C_5 - 2a\cos\varphi - \frac{C_4^2}{\sin^2\varphi}}}. \tag{10}$$

Nachdem man in dieser Weise φ als Funktion von t', und also auch von t, gefunden hat, erhält man χ durch Integration der Gleichung (9). Es ist noch zu bemerken, daß die Integrationskonstante C_5 den Wert

$$C_5 = 2 r_0^2 C_1 - C_2^2$$

hat.

Da (10) sich auf ein elliptisches Integral reduziert, so läßt sich die Diskussion dieser Formeln vollständig durchführen.

Leiden, September 1903.

(Eingegangen 30. September 1903.)

92. Sul moto dei ioni nel campo elettrico.

Di **Augusto Righi** in Bologna.

1. Scopo di questo scritto è il far vedere, come alcune mie esperienze[1]), per la maggior parte pubblicate prima che sorgesse la teoria degli elettroni, ricevano da questa una naturale spiegazione. Tali esperienze sono quelle che chiamai delle *ombre elettriche*, e quelle relative ai fenomeni elettrici provocati dai raggi ultravioletti e dalle radiazioni scoperte dal Röntgen. Ecco in che consistono le principali di tali esperienze, tutte evidentemente dovute ad una convezione di elettricità, effettuata da particelle elettrizzate, che si muovono attraverso l'aria ambiente.

a) Se una punta metallica elettrizzata è rivolta ad una lastra metallica avente carica opposta (per esempio tenuta in comunicazione col suolo), un oggetto interposto arresta in parte le particelle elettrizzate, che camminano dalla punta verso la lastra, e così si forma su questa l'ombra elettrica di quell'oggetto. Quest' ombra si mette in evidenza ricorrendo a speciali artifici, per esempio sovrapponendo alla lastra metallica una lamina isolante, e proiettando poi su questa il noto miscuglio di Villari (solfo e minio in polvere).

b) Un filo metallico sottilissimo parallelo alla lastra (oppure uno di qualunque grossezza mantenuto incandescente da una corrente elettrica) può essere sostituito alla punta. In questo caso le linee di forza sono note (archi di cerchio giacenti nei piani perpendicolari al filo, passanti per esso e normali alla lastra), ed opportune misure mostrano, che le traiettorie percorse dalle particelle elettrizzate coincidono sensibilmente colle linee di forza elettrica.

c) Il risultato non muta, se alla punta dell' esperienza tipo a) si sostituisce una piccola fiamma a gas capovolta, od un breve filo piegato ad angolo acuto ed arroventato.

1) Veggasi *Il Nuovo Cimento* dal 1888 al 1903.

d) Al filo rettilineo dell' esperienza b) può essere sostituito un cilindro conduttore parallelo esso pure alla lastra metallica, e lungo una generatrice del quale è teso un filo di platino arroventato da una corrente elettrica. L'esperienza mostra, che la convezione si produce dal filo verso la lastra, e che le particelle cariche seguono sensibilmente le linee di forza passanti pel filo, le quali linee, come è notorio, sono ancora archi di cerchio, che giacciono in piani perpendicolari tanto alle generatrici del cilindro che alla lastra piana, ed incontrano normalmente i due conduttori.

e) Anzichè ricorrere alla ionizzazione generata colla scarica da una punta acuta o da un filo sottile, o a quella prodotta da un corpo rovente, si può profittare dell' emissione di elettricità prodotta dai raggi ultravioletti, allorchè colpiscono un conduttore negativo. Anche in tal caso le esperienze mostrano, che il trasporto dell' elettricità è effettuato da particelle elettrizzate (nel caso attuale sempre negativamente), e muoventesi sensibilmente lungo le linee di forza. Una delle maniere di constatarlo è quello di sostituire nell' esperienza d) un filo o striscia di zinco ben terso al filo di platino rovente lungo una generatrice del cilindro (in tal caso verniciato). Fornendo a questo elettricità negativa, e facendo cadere sullo zinco delle intense radiazioni ultraviolette (arco voltaico fra carbone e zinco), si constata la solita convezione, approssimativamente lungo le linee di forza passanti per la generatrice suddetta.

f) Il risultato non muta essenzialmente sostituendo i raggi *X* ai raggi ultravioletti nelle esperienze precedenti. Ma fra gli effetti delle due specie di raggi si notano due differenze importanti. Mentre i raggi ultravioletti devono colpire il conduttore negativo, onde avvenga la convezione elettrica già descritta, quando si adoperano i raggi di Röntgen, è necessario soltanto, che essi attraversino l'aria posta fra i due conduttori.

In secondo luogo, mentre coi raggi ultravioletti si ha semplicemente una convezione di elettricità negativa dal conduttore negativo al positivo, coi raggi *X* si ha una doppia convezione nelle due direzione opposte, di guisa che un oggetto

posto fra i due conduttori produce la propria ombra elettrica su entrambi.

g) Nel corso delle mie esperienze sui fenomeni foto-elettrici ebbi la fortuna di scoprire, che un corpo allo stato naturale si elettrizza positivamente, allorchè è colpito dai raggi ultravioletti (o anche quando è colpito dai raggi X nel vuoto, come recentemente si è potuto mettere fuori di dubbio). Ora, questo fenomeno, allorchè si compie nell' aria all' ordinaria pressione, obbedisce ad una legge, che può enunciarsi in varie maniere, per esempio nella seguente: la carica positiva acquistata dal corpo cessa di aumentare, allorchè il campo elettrico dovuto a questa carica raggiunge un determinato valore, che dipende dalla natura del corpo in esperimento. Cosicchè, se per esempio il detto corpo ha forma piana, ed è parallelo ad una lastra metallica piana comunicante col suolo, il potenziale massimo che esso acquista è sensibilmente in proporzione della distanza, che lo separa dalla detta lastra.

2. Rimandando alle antecedenti pubblicazioni chi desiderasse conoscere i dettagli sperimentali, mi occuperò di far vedere, come le esperienze richiamate or ora si spieghino facilmente adottando la teoria della ionizzazione dei gas.

Lasciando pel momento in disparte la g) occorre dapprima rilevare, che le esperienze a), b) . . . f) hanno un carattere comune, e precisamente che tutte si debbono ad un trasporto di elettricità, effettuato da particelle materiali elettrizzate, le quali percorrono traiettorie sensibilmente coincidenti colle linee di forza elettrica.

All' epoca, nella quale le prime mie esperienze furono compiute, le spiegai supponendo, che dette particelle altro non fossero che molecole gassose elettrizzate, giacchè anche gli stessi raggi catodici venivano allora generalmente considerati come costituiti dalle molecole del gas residuo elettrizzate e respinte dal catodo. Si tratta ora di far vedere, come le esperienze si spieghino perfettamente ammettendo, che quelle particelle altro non sieno che ioni.

Consideriamo dapprima le esperienze a) e b), o meglio la sola a), giacchè quanto si dirà rispetto alla scarica da una punta acuta, varrà per analogia anche per la scarica dalla superficie d'un esilissimo filo.

Nell' immediata prossimità d'una punta elettrizzata ad un potenziale abbastanza elevato avviene la ionizzazione dell' aria, iniziata dai pochi ioni che sempre l'aria contiene, e continuata dai nuovi ioni, dovuti all' urto di quelli preesistenti (e dei nuovi formatisi) contro le molecole gassose. Si formano anzi due regioni di ionizzazione, una A in contatto della punta, l'altra B ad una piccola distanza da essa. Suppongo per chiarezza di esposizione che l'elettricità fornita alla punta sia negativa. I ioni negativi respinti dalla punta arrivano in B, dopo aver percorso un breve cammino nell' intenso campo elettrico attiguo ad essa, con tale velocità, da potere scindere in ioni delle due specie le molecole d'aria urtate. Dei nuovi ioni così continuamente formati nella regione B, quelli positivi si muovono verso la punta, ed arrivano in A con tale velocità da produrre per urto nuova ionizzazione. Intanto i ioni negativi formatisi in B, insieme a quelli partiti dalla punta, si muovono verso la lastra posta di fronte alla punta medesima. E siccome il campo elettrico ha un' intensità assai grande in prossimità della punta, e generalmente assai debole nello spazio rimanente, così i detti ioni negativi non ne producono dei nuovi, in quanto che fra un urto e l'altro contro le molecole neutre non giungono ad acquistare la necessaria velocità.

Consideriamo appunto uno di questi ioni negativi, che la forza elettrica fa muovere verso la lastra. Se esso non incontrasse sul suo cammino nessun ostacolo, la sua velocità andrebbe continuamente crescendo, e la traiettoria da esso descritta sarebbe una linea generalmente diversa dalle linee di forza. Ma in realtà quel ione non può percorrere liberamente che un brevissimo tratto fra un urto e l'altro contro le molecole neutre, perdendo ad ogni collisione buona parte della velocità da esso acquistata; e ciò appare chiaro, sia che si ammetta che dopo l'urto la molecola rimanga libera, sia che si supponga che molecola e ione formino dopo l'urto un sistema unico. L'effetto complessivo degli urti è dunque quello di mantenere sempre assai piccola la media velocità dei ioni in moto, e particolarmente la componente di essa perpendicolare alla direzione del campo, di guisa che ad un instante qualunque essi debbono muoversi press' a poco nella direzione

della forza elettrica, e descrivere quindi sensibilmente una linea di forza.

Si comprende in tal modo come un ostacolo posto sul cammino dei ioni, che si avviano verso la lastra, difenda una certa regione di questa dal loro bombardamento dando origine all' ombra elettrica, quale le esperienze mettono con opportuni processi in evidenza.

3. È verosimile che le traiettorie dei ioni differiscano più o meno dalle linee di forza a seconda della forma di queste. Ciò sarebbe evidente, se i ioni non incontrassero molecole sul loro cammino. Infatti, supponendo dapprima le linee di forza rettilinee e parallele fra loro (come per esempio lo sono fra due conduttori piani e paralleli oppostamente elettrizzati) è chiaro, che i ioni si muoveranno lungo le medesime con moto accelerato. Supponendo invece linee di forza curve, i ioni si scosteranno da esse tangenzialmente e percorreranno traiettorie assai differenti. Ora è naturale il ritenere, che la presenza delle molecole neutre, che vengono urtate dai ioni in moto, non muti quella conclusione, e cioè che anche in tal caso le traiettorie differiscano tanto meno dalle linee di forza, quanto più debole è la curvatura di questa.

Checchè si pensi di tale asserzione mi preme di far qui notare, che alle esperienze del tipo a) ho dato recentemente una nuova forma[1]), colla quale, avendosi in certe regioni linee di forza a forte curvatura, i ioni si scostano alquanto da esse, in modo da realizzare, a quanto pare, una riproduzione del meccanismo, al quale si considerano dovuti i così detti raggi-canali.

Alla lastra metallica posta di fronte alla punta è sostituita una fitta reticella metallica. In tal modo le linee di forza, che prima incontravano normalmente la lastra, debbono incurvarsi fortemente in vicinanza della reticella, onde andare a terminare normalmente sui fili che la formano; ed è appunto quando giungono in queste porzioni di linee di forza aventi curvatura grandissima che alcuni ioni possono scostarsene tanto, in virtù della loro velocità, da attraversare i vani e portarsi al di là della reticella.

---

1) Memor. della R. Accad. di Bologna, 1902. — Physik. Zeitschr. 15. Sept. 1903.

La presenza di questi ioni è dimostrata con metodi elettrometrici. Inoltre, creando al di là della reticella un nuovo campo elettrico, i ioni, che l'hanno attraversata, prendono a muoversi secondo le nuove linee di forza, e possono così generare ombre elettriche, che facilmente si rendono visibili.

4. Le esperienze c) e d) si spiegheranno ora facilmente per analogia con quanto si è esposto a proposito delle a) e b). La piccola fiamma contiene ioni delle due specie in gran numero, e quando ad essa venga fornita elettricità, i ioni aventi la carica omonima si allontanano da essa seguendo sensibilmente le linee di forza elettrica. Un metallo rovente elettrizzato emette esso pure dei ioni omonimi, che la forza elettrica mette in moto, come nel caso di quelli respinti da una punta elettrizzata.

Le esperienze e) diversificano dalle precedenti in quanto alla maniera nella quale sono generati i ioni.

Certe mie esperienze mi persuasero, che le particelle negative emesse da un corpo elettrizzato negativamente colpito da raggi ultravioletti, mentre nell' aria alla pressione ordinaria seguono sensibilmente le linee di forza, quando l'aria venga gradatamente rarefatta, esse percorrono traiettorie di più in più differenti da quelle linee, in modo che alle grandi rarefazioni le traiettorie stesse divengono linee rette, e cioè i raggi catodici. E poichè questi sono costituiti da elettroni negativi liberi, viene naturale il supporre, che l'azione delle radiazioni consista nel determinare una emissione di elettroni negativi dai corpi, che sono da esse colpiti.

Che nel vuoto un metallo elettrizzato negativamente e colpito dai raggi ultravioletti emetta veri raggi catodici, è stato, del resto, direttamente dimostrato dal Lenard.

Nell' aria all' ordinaria pressione i raggi catodici sono rapidamente assorbiti. In altre parole, gli elettroni emessi dal corpo elettrizzato negativamente sono presto arrestati nel loro movimento per l'incontro di molecole neutre del gas. Se la velocità, con cui gli elettroni sono lanciati, è assai grande, essi ionizzeranno per urto le molecole, ed i ioni negativi così formati si muoveranno secondo le linee di forza come nei casi precedentemente considerati. Se invece quella velocità fosse piccola, essi, anzichè ionizzare il gas, si unirebbero a molecole

intere, ed insieme a queste si muoverebbero nel campo elettrico. In un modo o nell' altro si formerà quella convezione ordinata e regolare secondo le linee di forza, che è messa in evidenza dalle esperienze d'ombra elettrica.

Quanto alle esperienze del tipo f) ecco come se ne rende conto. I raggi di Röntgen generano continuamente nuovi ioni delle due specie nella massa gassosa da essi attraversata. Non è dunque solo dalla punta elettrizzata come nell' esperienza a), o solo dal filo sottile come nella b), o dal corpo elettrizzato negativamente come nella e), che partono in tal caso i ioni, ma è da ogni punto del gas, che partono ioni positivi verso una direzione e ioni negativi verso la direzione opposta. Come nei casi precedenti, e sempre in virtù della circostanza del rimanere piccola la loro velocità in causa dei loro frequenti incontri colle molecole, gli uni e gli altri percorrono traiettorie sensibilmente coincidenti colle linee di forza. Di qui la formazione di ombre elettriche su entrambi i corpi elettrizzati, quando fra essi sia collocato un ostacolo materiale.

Le esperienze di ombre elettriche mediante i raggi *X* possono assumere forme assai curiose, per conoscere le quali rimando il lettore ad una precedente pubblicazione.[1])

5. Resta a considerarsi l'esperienza g) ed a spiegare la legge relativa.

Allorchè certe radiazioni, come le più rifrangibili ultraviolette, colpiscono la superficie d'un corpo non elettrizzato, e particolarmente d'un metallo, ha luogo quella stessa emissione di elettroni negativi, che si produce quando il metallo è carico negativamente. Se il metallo è isolato, questo fenomeno va via via affievolendosi, giacchè la forza elettrica dovuta alla carica positiva, che il metallo va via via acquistando, tende a trattenere gli elettroni, cosichè, in capo a un certo tempo, praticamente finito, il potenziale positivo ottenuto cessa di aumentare.

Se gli elettroni emessi nulla incontrassero sul loro cammino, dopo essersi allontanati dal conduttore per un certo tratto con moto ritardato, ricadrebbero su di esso con moto

1) Mem. della R. Acc. di Bologna, Bd. 6. 1896.

accelerato, per effetto della forza elettrica dovuta alla carica positiva rimasta al conduttore. Se invece a qualche distanza dal corpo colpito dalle radiazioni esistesse un conduttore comunicante col suolo, questo sarebbe dapprima raggiunto dagli elettroni, i quali non potrebbero così ricadere; ma poi, col crescere della carica positiva, gli elettroni non arriverebbero più tanto lontani, e si avrebbe uno stato di cose permanente. Orbene, la presenza dell' aria fa sì, che questo stato finale si ottenga, anche senza che esista un conduttore comunicante col suolo posto a distanza abbastanza piccola, perchè possa essere raggiunto dagli elettroni.

Come si è già detto l'urto degli elettroni contro le molecole gassose ha per risultato una diminuzione di velocità delle cariche negative in moto, considerate nel loro complesso, sia che si ammetta la ionizzazione delle molecole stesse per urto, sia che si ritenga che queste semplicemente sottraggano coll'urto agli elettroni parte della loro energia cinetica, sia infine che avvenga una stabile o momentanea unione fra molecola ed elettrone. È dunque naturale il pensare, che le cariche negative, ormai non più elettroni isolati ma ioni negativi o molecole negative, ricadano anticipatamente sul conduttore, e di più in più abbondantemente, man mano cresce l'intensità del campo elettrico dovuto alla carica positiva del conduttore stesso. Raggiunto un certo valore del campo elettrico si avrà compenso fra le cariche emesse dal conduttore per effetto delle radiazioni che lo colpiscono, e quelle ricuperate nel modo anzidetto, ed il potenziale positivo cesserà d'aumentare.

Il valore di questo potenziale massimo dipende dunque dall' intensità del campo elettrico o, se si vuole, dalla densità elettrica superficiale. Se il conduttore costituisce una delle armature d'un condensatore piano, dovendo quella densità essere costante, il potenziale varierà in ragione della distanza fra le armature. E questa è appunto la legge sperimentale da me formulata.

Il valore costante della densità elettrica o del campo elettrico nello stato finale permanente è poi diverso secondo la natura del conduttore e, a quanto risulta da mie recentissime ricerche, anche dalla natura delle radiazioni impiegate.

Benchè mi sia proposto di non occuparmi in questo

scritto che di fenomeni producentisi nell' aria alla pressione ordinaria, non mi trattengo dal far rilevare, che la spiegazione precedente rende conto di un altro fatto da me dimostrato, e cioè che il potenziale positivo raggiunto da un conduttore esposto alle radiazioni cresce, in linea generale, man mano che si diminuisce la pressione del gas che lo circonda.

Si comprende infatti facilmente, che la progressiva rarefazione del gas permetterà alle cariche negative emesse dal conduttore di raggiungere in numero di più in più grande i corpi circostanti, e di sottrarsi così al ritorno verso il conduttore, da cui partirono. Questo dovrà dunque acquistare una carica positiva di più in più grande, prima che lo stato finale permanente venga raggiunto.

Bologna, settembre 1903.

(Eingegangen 30. September 1903.)

93. Ein elektrischer Aberrationsversuch.

Von **Ernst Lecher** in Prag.

Bisher konnte experimentell noch kein optischer Effekt im Laboratorium gefunden werden, der von einer eventuellen Erdbewegung gegen den Äther herrührte. Die theoretischen Darstellungen des einschlägigen Gebietes, speziell der astronomischen Aberration des Lichtes, suchen dieser Tatsache in verschiedener Weise gerecht zu werden.

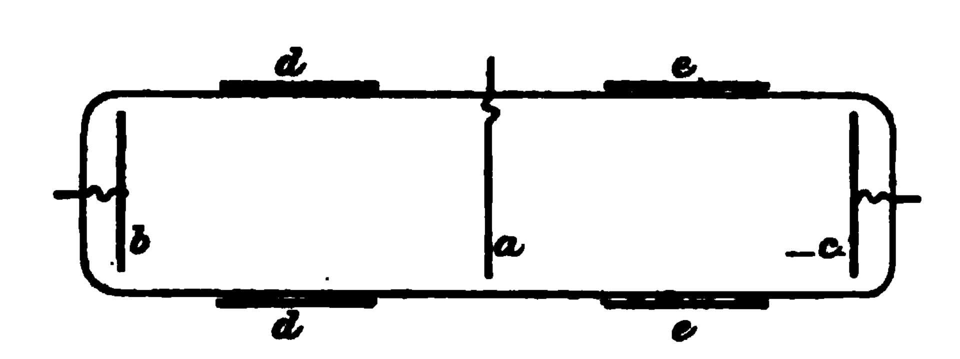
Man kann aber auch daran denken, dieser Frage auf elektrischem Wege beizukommen. Wenn der Äther an der Erdbewegung nicht teilnimmt, so geht durch alle unsere Apparate, Leitungen u. dgl. ein Ätherwind mit einer Geschwindigkeit $3 \cdot 10^6$ cm/sec und es erscheint auf den ersten Blick kaum glaublich, daß eine so große relative Geschwindigkeit des die elektrischen und magnetischen Wirkungen übertragenden Mittels sich jeglicher Beobachtung entziehen sollte. Einfache Überlegungen zeigen jedoch, daß solche „elektrische Aberrationsversuche“ aus verschiedenen Gründen gemeiniglich nicht herangezogen werden dürfen, da die Polarität der Erscheinungen eine einseitige Wirkung ausschließt. Ein elektrischer Strom z. B. ergibt ja stets eine Kombination zweier entgegengesetzt gerichteter Strömungsmechanismen und was den einen Teil schwächt, stärkt den anderen, so daß die Summe ungeändert bleibt.

Nun sind aber diese beiden Anteile bei Strömen im luftleeren Raume sehr ungleicher Natur. Wenn wir in einem verdünnten und stark ionisierten Gase eine Potentialdifferenz herstellen, so fliegen die sehr kleinen negativen Elektronen mit großer Geschwindigkeit nach der einen Richtung, indes die großen positiven Atomreste langsam nach der entgegengesetzten Seite wandern. Denken wir uns nun den Äther relativ gegen

die Elektroden bewegt, so wird, falls Reibung eintritt, die eine Strömung beschleunigt, die andere verzögert. Für beide Fälle sind sehr verschieden einerseits die relativen Geschwindigkeiten gegen den Äther und andererseits die Oberfläche und Masse der reibenden Körper. Darum erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß auch hier immer eine Kompensation der beiden Störungen stattfände. Eine solche Auffassung führte zu unwahrscheinlichen Konsequenzen.

Es schien mir daher des Versuches nicht unwert, diesen Fall experimentell anzusehen.

Eine auf etwa 0,4 mm ausgepumpte Glasröhre enthält drei scheibenförmige Aluminiumelektroden *a*, *b* und *c*. Außen liegen zwei Metallringe *d d* und *e e*. Wenn dieselben mit den Enden einer sehr energischen elektrischen Schwingung verbunden werden, tritt unter Leuchten kräftige Ionisierung ein. Ferner ist *a* mit dem einen Pol einer Akkumulatorenbatterie (ca. 100 Volt), *b* und *c* durch je eine große Selbstinduktion und die Spule eines Differentialgalvanometers[1]) hindurch mit dem anderen Pole verbunden. Es fließen somit im ionisierten Gase zwei ungefähr gleich starke Ströme von *a* nach *b*, bez. *c*. Die Röhre selbst liegt in der Ekliptik und gestattet eine beliebige Drehung in dieser Ebene, welche in Stundenwinkel eingeteilt ist. So kann *b*, *a*, *c* in und gegen die Richtung der Erdbahn gedreht werden.



Nun erhält man allerdings bei einer solchen Drehung um 180° stets eine Verschiebung des Nullpunktes im Galvanometer. Macht man aber entsprechende Versuchsreihen in Intervallen von je 12 Stunden, d. h. zu Zeiten, wo die Erdbahnrichtung gegen die Laboratoriumsrichtung sich umgekehrt hat, so heben sich alle Differenzen bis auf die Größenordnung der Fehler weg. Letztere waren leider noch ziemlich groß, so

1) Dieses ist eigens für ähnliche Zwecke nach dem Typus des Thomson-Galvanometer konstruiert. Doch liegen die beiden Spulen in einem Ölbade und sind durch ein dickes Metallgehäuse vollständig elektrostatisch beschirmt.

daß mir eine Stromesänderung von weniger als 0,005 des Wertes hätte entgehen können.

Wenn auch diese tastenden Versuche die angeregte Frage nicht zur Entscheidung bringen, so verdienten dieselben vielleicht als erster Beginn einer möglichen neuen Betrachtungsweise kurze Erwähnung. Lassen sich die Fehlergrenzen noch weiter herunterdrücken, so führt die hier in Angriff genommene Methode zum Alternativresultate:

Entweder existiert zwischen Äther und den durchfliegenden negativen Elektronen resp. positiven Atomresten keinerlei Reibung, oder es haftet der Äther fest an der Erdoberfläche.

(Eingegangen 30. September 1903).

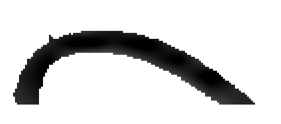
94. Über die Frage der gegenseitigen Einwirkung von Kathodenstrahlen.

Von F. Neesen in Berlin.

Verschiedene Kathodenstrahlen, sowie die einzelnen Teile desselben Strahlbündels zeigen trotz der negativen Ladungen, welche mit den Strahlen fortgeführt werden, keine Wirkungen aufeinander. Den Grund hierfür kann man in der entgegenwirkenden elektrodynamischen Wirkung oder darin suchen, daß die Einwirkungen zu klein sind, um beobachtet zu werden. Um zu entscheiden, ob das erstere zutrifft, wurden Versuche mit Kathodenstrahlen angestellt, welche in entgegengesetzter Richtung aneinander vorbeigehen. Dann müßte die elektrodynamische Abstoßung die elektrostatische unterstützen. Nachträglich habe ich gefunden, daß ähnliche Versuche mit gleichem negativen Erfolg schon von Hrn. Bernstein[1]) angestellt sind. Ich teile meine Versuchsanordnung aber doch mit, weil bei derselben die aufeinander wirkenden Strahlen nicht wie Hrn. Bernsteins etwa 1,5 cm voneinander entfernt oder nur auf einer kurzen Stelle einander genähert waren, sondern sich in ihrem ganzen Verlauf unmittelbar nebeneinander befanden oder sich durchdrangen, so daß die Einwirkung eine viel größere sein mußte. Ein einfacher rechnerischer Überschlag zeigt, daß in 1,5 cm Entfernung die Wirkung tatsächlich Null sein muß. Ferner wählte ich zwei ganz unabhängige Entladungen, während bei den angezogenen Versuchen die beiden Kathodenstrahlbündel von demselben Induktor in derselben Röhre gebildet wurden. Es hat nun immer seine Schwierigkeit, von einer Quelle zwei getrennte Entladungen in derselben Röhre zu erhalten, da die Entladungen sich stören. Man ist also nicht ganz sicher, ob die beiden Entladungen wirklich zu gleicher Zeit erfolgen, nicht aufeinander folgende Entladungen darstellen, die natürlich keine Wirkung aufeinander haben werden.

1) Wied. Ann. 62. p. 415. 1897.





Schließlich bestimmte mich zu dieser Mitteilung noch der Umstand, daß ich bei den Versuchen eigentümliche Beeinflussungen zweier Induktorien kennen lernte, die ein gewisses praktisches Interesse haben.

Die benutzte Entladungsröhre hatte die Gestalt Fig. 1. Zwischen den beiden Kathoden k und k_1, welche jede ihre zugehörige Anode a bez. a_1 in der gezeichneten Lage hatte, war ein Diaphragma aus vier in der Mitte durchbohrten Glimmerscheiben (c, b, c_1, b_1) beweglich angeordnet. Die Flächen des Glimmers trugen phosphoreszierendes Pulver. Die von verschiedenen Quellen den beiden Hälften zugeführten Entladungen störten sich gegenseitig nicht. Auf der linken Fläche von c_1 erschien ein kleiner leuchtender Fleck, herrührend von den Kathodenstrahlen, die k aussandte; auf der rechten Seite von

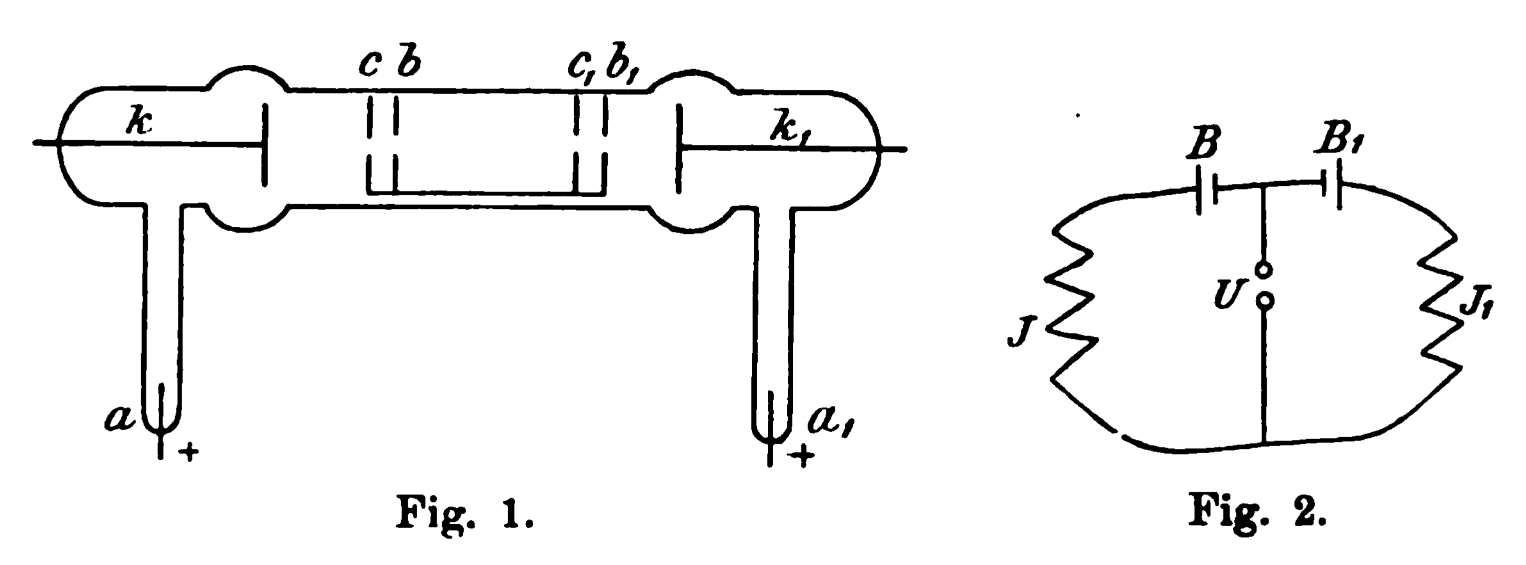


Fig. 1. Fig. 2.

b ebenso ein Fleck, herrührend von k_1. Der Ort dieser Flecke erfuhr nun keine Lagenänderung, wenn eine der Entladungen ausgesetzt und wieder eingeschaltet wurde. Somit kann die elektrodynamische Wirkung nicht der Grund sein für das Nichtauftreten der zu erwartenden elektrostatischen Abstoßung.

Die Anordnung für die beiden Entladungsquellen wählte ich, um bei Ausschaltung der einen Quelle nicht zu starken Strom durch die andere zu erhalten, nach Fig. 2. Die beiden gleich starken Batterien B und B_1 sind mit gleichen Polen gegeneinander und dann mit den beiden Induktoren J und J_1 verbunden. U ist ein Unterbrecher. Bei Stromschluß in U wird jeder der beiden Zweige $J B U$ und $J_1 B_1 U$ von Strom durchflossen. Bei Unterbrechung des Schlusses in U verschwinden diese Ströme, durch Ausschalter wird, während der Unterbrecher weiter arbeitet, der eine oder der andere der beiden Kreise außer Tätigkeit gesetzt. Allerdings ist man

auch hier nicht sicher, daß die Stromabfälle in J und J_1 genau synchron verlaufen, wenn die Selbstinduktionskoeffizienten wesentlich verschieden sind. Da aber die Kondensatoren der Induktorien abgeschaltet waren, so würde der zeitliche Unterschied sich nur auf die Quantität des Stromes beziehen. Außerdem ist bei ziemlich gleichen Induktorien ein solcher Zeitunterschied nicht vorhanden. Ferner wurde der Versuch auch so kontrolliert, daß an Stelle des einen Induktors eine Elektrisiermaschine trat.

In manchen Fällen zeigte sich allerdings eine Beeinflussung der Lichterscheinung an den phosphoreszierenden Flecken, wenn die eine Entladung zugefügt wurde. Doch nur in dem Sinne, daß die Intensität des Leuchtens eine Änderung erfuhr. Die beiden Induktorien J und J_1 beeinflussen sich nämlich bei der gewählten Schaltung. Der Extrastrom findet ja in dem geschlossenen Kreis eine gute Leitung, wo er sich ausbilden kann, auf der anderen Seite wirken die beiden Extraströme einander entgegen. Das erstere muß eine Schwächung der Entladung, das zweite eine Verstärkung hervorrufen. So kommt es, daß, wenn man zwei Induktorien von verschiedener Größe benutzt, im allgemeinen die Wirkung des größeren schwächer ist, als wenn derselbe allein arbeitet, des kleineren aber stärker. Durch geeignete Wahl von nach diesem Schema (Fig. 2) an Stelle des Induktors J gesetzten Spulen mit Selbstinduktion läßt sich die Wirkung von J_1 um mehr wie das Doppelte steigern.

(Eingegangen 30. September 1903.)



95. Wie ist positive Elektrizität mit negativem Potential und negative Elektrizität mit positivem Potential leicht dar- und vorzustellen?

Von **James Moser** in Wien.

Jahrelang, mehr als zwei Jahrzehnte, ist vor mir immer wieder und wieder die Frage aufgetaucht, wie ich mir positive Elektrizität mit negativem Potential und negative Elektrizität mit positivem Potential vorzustellen hätte. Ich habe mit Physikern und Mathematikern darüber gesprochen und diese Unterredungen sind ihnen und anderen Anlaß zu Publikationen gewesen.

Eine einfache Antwort, die um so mehr selbstverständlich erscheinen wird, als sie mir schwer zu finden wurde, will ich in den folgenden Zeilen mitteilen.

Zuerst müssen wir uns bewußt werden, daß die Unklarheit oder Schwierigkeit der Vorstellung daher rührt, daß hier die Worte positiv und negativ mit Begriffen dreifach belastet, also überlastet sind. Denn wir sprechen erstens von positivem und negativem Strom, zweitens von positiver und negativer Elektrizität und drittens von positivem und negativem Potential.

Um Klarheit zu schaffen, um die Worte positiv und negativ zu entlasten, will ich in dieser Auseinandersetzung die Worte positiv und negativ nur für den Strom beibehalten. Dagegen werde ich nicht von positiver und negativer Elektrizität, sondern von anodischer und kathodischer Ladung sprechen. (Hier kommt es mir jetzt nicht darauf an, zu diskutieren, ob sich die anodische Elektrizität an der Anode oder an der Kathode abscheidet; ich könnte auch, wie in der Vorlesung der Kreide entsprechend, die Worte rot und grün gebrauchen.)

Drittens werde ich beim Potential, indem ich das Potential der Erde als Nullpotential bezeichne, die Worte Überpotential und Unterpotential anwenden. Und zwar hat ein Punkt Überpotential, wenn durch eine metallische Leitung — hinzugefügt

gedacht, ohne den Versuch zu stören — von ihm zur Erde ein positiver Strom abfließen würde. Er hat Erdpotential, wenn seine metallische Verbindung mit der Erde stromlos bleibt. Unterpotential hingegen kommt ihm zu, wenn durch die hinzugefügte metallische Erdverbindung ein positiver Strom von der Erde zu ihm fließen sollte.

Die Experimente will ich mit einem *Vorversuch aus dem Galvanismus* beginnen und diesen dann in die Elektrostatik übersetzen.

In einen parallelepipedischen Trog, mit elektrolytischer Kupferlösung gefüllt, denke ich mir eine Reihe von vier silbernen

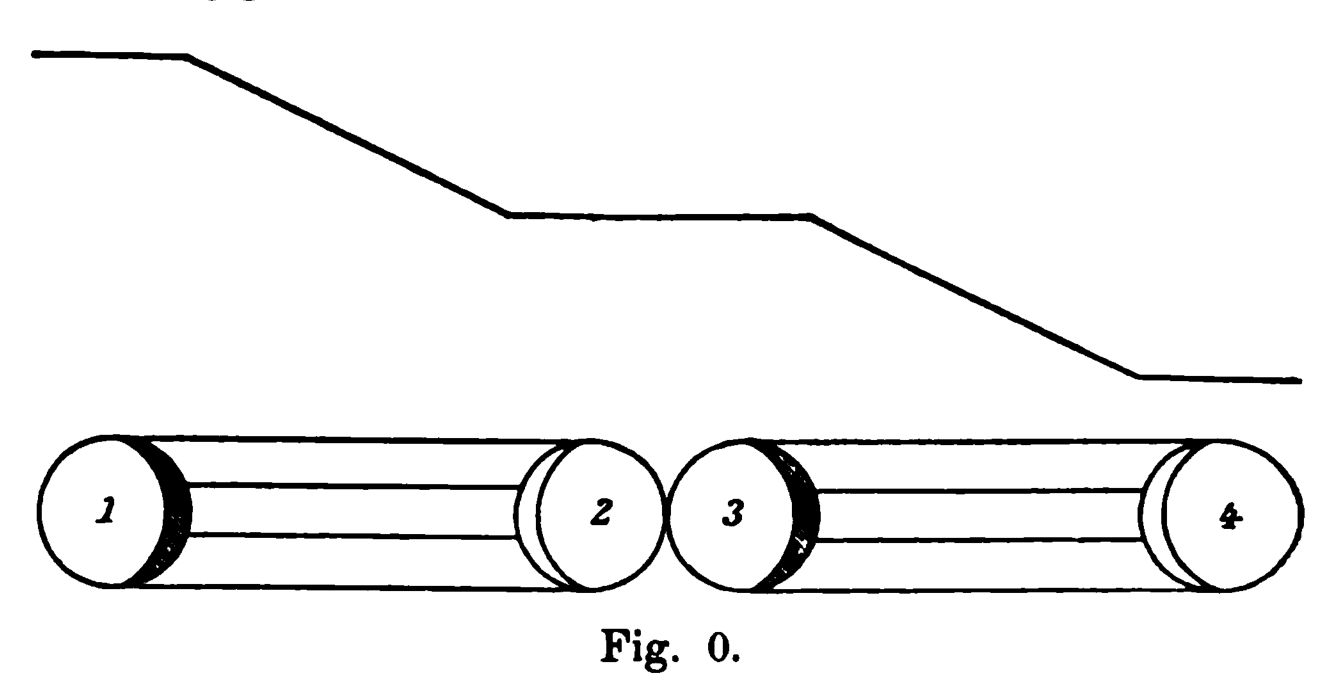


Fig. 0.

Kugeln getaucht, von denen nur die mittleren beiden sich berühren, aber die erste von der zweiten und ebenso die dritte von der vierten durch den Elektrolyten getrennt sein sollen. Ein in die erste Kugel eintretender Strom fließt also durch die Kupferlösung zur zweiten, durch das Metall der Kugeln zur dritten und von dieser Kugel wieder durch den Elektrolyten zur vierten. Von der ersten und dritten Kugel wird Silber in Lösung gehen, an der zweiten und vierten aber sich Kupfer niederschlagen. Es werden die erste und dritte Kugel zu Anoden, die zweite und vierte Kugel zu Kathoden.

In der Figur sind die Stromlinien skizziert und auch im Sinne von Ohms galvanischer Kette ist der Verlauf des Potentials eingezeichnet. Dieses erleidet einen Abfall nur im Elektrolyten, bleibt aber auf den gut leitenden, im Vergleich mit dem Elektrolyten widerstandslosen Kugeln auf konstanter Höhe.

Ehe ich daran gehe, diesen Versuch ins Elektrostatische

zu übersetzen, habe ich mich darüber auszusprechen, wie ich die Qualität der Ladung und die Höhe des Potentials bestimmen will. Beides soll durch Elektroskope geschehen, wie ich sie schon vor mehr als zwanzig Jahren beschrieb, bei denen die Aluminiumblättchen den Induktor und ein um das Glasgefäß innen und außen herumgeführter Stanniolstreifen den Inducendus bilden. Die zur Anwendung kommenden Elektroskope sind identisch; doch werde ich die Bezeichnung Qualitätselektroskop und Potentialelektroskop je nach ihrer Bestimmung gebrauchen.

Um die Art der Ladung an einer Stelle zu erkennen, werden die metallischen Konduktoren, also die Kugeln, mit einem Probescheibchen oder Probekugel berührt und mit diesen das Qualitätselektroskop geladen.

Um aber das Potential zu bestimmen, wird ebenso in bekannter Weise das entfernt stehende Potentialelektroskop durch einen langen dünnen Draht mit einem Punkte der vier Kugeln, insbesondere mit den mittleren beiden leitend verbunden. Kaum nötig, zu sagen, daß es gleichgültig ist, von welchem Punkte der mittleren beiden Kugeln aus wir die Verbindung zum Potentialelektroskop führen. Da beide Kugeln stets in metallischem Kontakt miteinander eine zusammenhängende Niveaufläche bilden, bekommen wir immer denselben Ausschlag.

Jetzt will ich dies ins Elektrostatische übersetzen und drei Versuche beschreiben, wie ich sie schon seit einigen Jahren in meinen Vorlesungen ausführe.

Versuch 1.

Vier Metallkugeln auf Isolierstativen. Die erste Kugel erhält durch Elektrophor oder Elektrisiermaschine anodische,

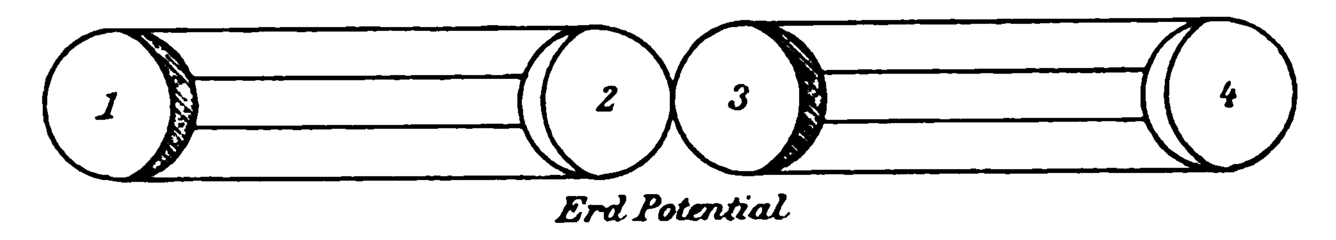


Fig. 1.

die vierte kathodische Ladung. Die zweite und dritte Kugel werden isoliert von der Erde, aber in gegenseitiger Berührung aufgestellt und durch den langen Draht mit dem entfernt befindlichen Potentialelektroskop verbunden. Würde jetzt —

ohne von der vierten Kugel Gebrauch zu machen — die erste Kugel der zweiten genähert, so bekommen die Kugeln 2 und 3 Überpotential; durch das Potentialelektroskop will ein positiver Strom zur Erde fließen. Der lange Verbindungsdraht ist — ohne die Ladung des Elektroskops zu stören — leicht zu entfernen. Das Potentialelektroskop hat anodische Ladung erhalten.

Würde hingegen — ohne von der Kugel 1 Gebrauch zu machen — allein die vierte Kugel der dritten nahe gebracht, so erhalten die zweite und die mit ihr verbundene dritte Unterpotential. Das Potentialelektroskop zeigt kathodische Ladung an.

Wird aber jetzt sowohl die anodisch geladene Kugel 1, als auch die kathodisch geladene Kugel 4 so aufgestellt, daß die Wirkung beider auf die mittleren Kugeln 2 und 3 sich aufhebt — und diese Anordnung soll im folgenden immer als Versuch I bezeichnet werden —, so zeigt das Potentialelektroskop keinen Ausschlag, mit welchem Punkt auch der Kugeln 2 und 3 es verbunden werde. Die Kugeln 2 und 3 haben *Erdpotential*: ebenso ein oft zwischen sie geschalteter metallischer Konduktor.

Das mit der Probekugel geladene Ladungselektroskop aber zeigt, daß auf Kugel 2 kathodische, auf Kugel 3 anodische Ladung ist.

Wir haben hier also:

auf Kugel 2 kathodische Ladung mit Erdpotential,
auf Kugel 3 anodische Ladung mit Erdpotential.

Bei genau gleicher Stärke der entgegengesetzten Ladungen von Kugel 1 und 4 wäre die Anordnung vollkommen symmetrisch. Figur 1.

Versuch II.

Nachdem durch Experiment I auf den Kugeln 2 und 3 Erdpotential hergestellt ist, wird Kugel 1 näher an 2 herangebracht.

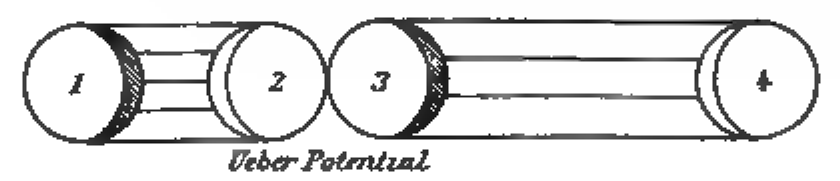
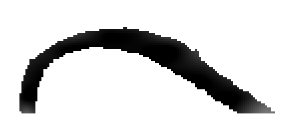


Fig. 2.

Wie im vorigen Versuch zeigt das Qualitätselektroskop, daß



Kugel 1 anodisch,
Kugel 2 kathodisch,
Kugel 3 anodisch,
Kugel 4 kathodisch

geladen ist.

Jetzt aber haben Kugel 2 und 3 *Überpotential.* Durch das mit ihnen verbundene Potentialelektroskop will ein positiver Strom zur Erde fließen, es ist anodisch geladen.

Versuch III.

Kehren wir wieder zur Aufstellung des ersten Versuchs zurück: Kugel 2 und 3 haben Erdpotential, die mit ihnen

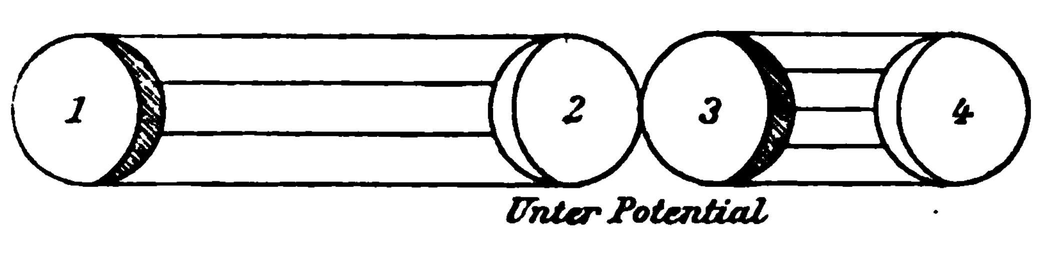


Fig. 3.

verbundenen Blättchen des Potentialelektroskops fallen vollständig zusammen. Bringen wir hierauf Kugel 4 in größere Nähe zur Kugel 3, so erhält der aus Kugel 2 und 3 gebildete mittlere Konduktor jetzt *Unterpotential.*

Die Qualität der Ladung bleibt dieselbe, wie durch die Probekugel am Qualitätselektroskop nachgewiesen wird.

Es ist wohl überflüssig hinzuzufügen, daß wir beim Übergang von Versuch I auf Versuch II statt Kugel 1 der Kugel 2 zu nähern, auch Kugel 4 von Kugel 3 mehr hätten entfernen können und ebenso hätte bei Versuch III der Annäherung von Kugel 4 an Kugel 3 die Entfernung der Kugel 1 von Kugel 2 entsprochen. Es wäre auch möglich gewesen, statt der Kugeln 2 und 3 einen einzigen metallischen Konduktor zu wählen. Die Wahl von vier, also zweimal zwei Kugeln hat aber den Vorteil, die beiden Anoden-Kathoden-Paare besser hervortreten zu lassen und ferner bietet sich auch so Gelegenheit, die Probekugel zu vermeiden und mit jeder der vier Kugeln direkt das Qualitätselektroskop zu berühren und zu laden.

Resumieren wir, so haben wir in allen drei Versuchen auf

Kugel 1 anodische,
Kugel 2 kathodische,
Kugel 3 anodische,
Kugel 4 kathodische Ladung.

In allen drei Versuchen hat

Kugel 1 Überpotential,
Kugel 4 Unterpotential.

Aber sowohl auf Kugel 2, welche immer kathodisch, als auf Kugel 3, welche bei allen drei Versuchen anodisch ist, haben wir bei

Versuch I Erdpotential,
Versuch II Überpotential,
Versuch III Unterpotential.

Wollten wir diese drei Versuche unter Vermeidung des Wortes Potentials, also in der Sprache von Riess beschreiben, so würden wir sagen, daß

auf Kugel 2 bei Versuch I

nur gebundene negative Elektrizität und keine freie,

bei Versuch II

gebundene negative und freie positive Elektrizität,

bei Versuch III

gebundene negative und freie negative Elektrizität vorhanden ist, und entsprechend

auf Kugel 3 bei Versuch I

gebundene positive und keine freie Elektrizität,

bei Versuch II

gebundene positive und freie positive Elektrizität,

bei Versuch III

gebundene positive und freie negative Elektrizität sich befindet.

Eliminiere ich jetzt die eingangs eingeführten Worte und ersetze sie wieder durch positiv und negativ, so haben wir

auf Kugel 2 im Versuch I

negative Elektrizität mit Nullpotential,

im Versuch II

negative Elektrizität mit positivem Potential,

im Versuch III

negative Elektrizität mit negativem Potential

und auf Kugel 3 im Versuch I
positive Elektrizität mit Nullpotential,
im Versuch II
positive Elektrizität mit positivem Potential,
im Versuch III
positive Elektrizität mit negativem Potential.

Damit hätte ich dann absichtlich die beseitigte Unklarheit wiederhergestellt.

Semmering, Herbstferien 1903.

(Eingegangen 30. September 1903.)

96. Über die einer allbekannten Kapillarerscheinung analogen Resultate eines bestimmten Problems der Kinematik starrer Körper.

Von Josef Finger in Wien.

Ein starrer Körper rotiere um einen fixen Punkt O. Wählt man diesen Drehpunkt zum Anfangspunkte eines rechtwinkligen Achsensystems, ferner die positive Richtung der der beliebigen Zeit t entsprechenden Achse der momentanen Winkelgeschwindigkeit ω zur Richtung der z-Achse und die Achsenrichtung der normalen Komponente der momentanen Winkelbeschleunigung zur Richtung der x-Achse, so haben, wenn $d\sigma$ den in der zx-Ebene gelegenen Neigungswinkel zweier benachbarten, den Zeiten t und $t + dt$ entsprechenden Lagen z und z' der Momentanachse und $\psi = d\sigma/dt$ die angulare Wechselgeschwindigkeit bedeuten, die axialen Komponenten der Winkelbeschleunigung die Werte $\omega . \psi$, 0 und $\omega' = d\omega/dt$. Die Komponenten XYZ der Beschleunigung φ eines beliebigen Systempunktes (xyz) zur Zeit t sind:

$$(1)^{1)} \left\{ \begin{aligned} X &= -\omega^2 x - \omega' y, \quad Y = -\omega^2 y + \omega' x - \omega\psi . z, \\ Z &= \omega . \psi . y \ldots \end{aligned} \right.$$

Damit in der Folge die Winkelgeschwindigkeit ω und die Wechselgeschwindigkeit ψ stets als positiv vorausgesetzt werden können, sei die positive Richtung der y-Achse derart gewählt, daß von seiten der positiven y aus betrachtet die Drehung von z nach z' um den Winkel $d\sigma$ als eine positive Drehung erscheint, also dem Sinne nach mit der tatsächlichen Rotation um die Momentanachse, d. i. mit dem Sinne der kürzesten Drehung von $(+x)$ nach $(+y)$ übereinstimmt.

Nicht ohne Interesse sind jene Folgerungen aus den Gleichungen (1), die sich bei näherer Untersuchung solcher

---

1) Wilh. Schell, Theorie der Bewegung und der Kräfte. 2. Aufl. 1. p. 495. Leipzig 1897.

Systempunkte ergeben, deren in dem Zeitelement dt zurückgelegte Bahnen die kleinste Krümmung besitzen und deren geometrischer Ort eine unverkennbare Analogie mit bestimmten Kapillarphänomenen tropfbarer schwerer Flüssigkeiten darbietet.

Es werde, um dies zu zeigen, die Beschleunigung (XYZ) des beliebigen Systempunktes M, dessen konstanter Abstand vom Drehpunkte $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ und dessen veränderlicher Abstand von der Momentanachse $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ist, in drei andere orthogonale Komponenten φ_R, φ_t und φ_n zerlegt, deren erstere φ_R die Richtung OM des Halbmessers R der Kugelfläche hat, in welcher sich der Punkt M bewegt, während φ_t die Richtung der Geschwindigkeit $v = r\omega$ des Punktes besitzt und φ_n gleichfalls tangential zu dieser Kugelfläche und normal zur Geschwindigkeit v gerichtet ist.

Da nun

$$\left(\frac{x}{R}, \frac{y}{R}, \frac{z}{R}\right), \left(-\frac{y}{r}, \frac{x}{r}, 0\right) \text{ und } \left(-\frac{zx}{Rr}, -\frac{yz}{Rr}, \frac{x^2+y^2}{Rr}\right)$$

die Richtungscosinusse dieser drei Richtungen R, t und n bezüglich der Achsen xyz sind, so ist der Gleichung (1) zufolge

$$(2)\quad \begin{cases} \varphi_R = -\dfrac{\omega^2 r^2}{R} = -\dfrac{v^2}{R} = -\dfrac{\omega^2}{R}(x^2+y^2), \\ \varphi_t = \omega' r - \omega\psi \cdot \dfrac{zx}{r} = \dfrac{\omega'(x^2+y^2) - \omega\psi \cdot zx}{\sqrt{x^2+y^2}}; \\ \varphi_n = \dfrac{\omega^2}{R} \cdot rz + \omega\psi \cdot \dfrac{Ry}{r} \\ \quad = \dfrac{\omega^2}{R \cdot \sqrt{x^2+y^2}} \cdot \left[(x^2+y^2)z + \dfrac{\psi}{\omega}(x^2+y^2+z^2) \cdot y\right]. \end{cases}$$

Jene Systempunkte, für welche die letztere Komponente $\varphi_n = 0$ ist, deren zur tangentialen Beschleunigung φ_t normale Komponente der Beschleunigung φ, d. i. die zentripetale Beschleunigung daher φ_R ist, also die Richtung gegen den fixen Drehpunkt O besitzt, liegen demgemäß in einer Kegelfläche F dritter Ordnung, deren Mittelpunkt O ist und deren Gleichung lautet:

$$(3)\qquad (x^2+y^2)z + \frac{\psi}{\omega}(x^2+y^2+z^2) \cdot y = 0.$$

Dem obigen Werte

$$\varphi_R = -\frac{v^2}{R}$$

der normalen Beschleunigung zufolge ist der **konstante Abstand** R dieser Systempunkte vom Drehpunkte O zugleich der Krümmungshalbmesser ihrer Bahnelemente, während der Krümmungshalbmesser ϱ der sphärischen Bahnelemente aller anderen Systempunkte, die auf derselben Kugelfläche, deren Mittelpunkt O und deren Halbmesser R ist, dem Meusnierschen Satze zufolge $\varrho = R \cos(\varrho R)$, also jedenfalls kleiner als R ist. Es sind nämlich die Krümmungskreise der letzteren Bahnelemente Parallelkreise der obenerwähnten Kugelfläche, während die Krümmungskreise der Bahnelemente der Punkte der Kegelfläche F größte Kugelkreise sind.

Die Kegelfläche F ist sonach der geometrische Ort jener Punkte, deren in demselben Zeitintervalle dt zurückgelegte Bahnen am wenigsten gekrümmt sind.

Der Gleichung (3) zufolge ist sowohl die augenblickliche Drehungsachse z, für welche $x = 0$ und $y = 0$ ist, als auch die Achse x der normalen Winkelbeschleunigungkomponente, für welche $y = 0$ und $z = 0$ ist, eine Erzeugende der Kegelfläche F und die yz-Ebene ist eine Symmetrieebene derselben.

Da laut (3) positiven Werten von y negative Werte von z — und umgekehrt — entsprechen, so besteht die Fläche F aus einer Halbkegelfläche F_1, welche in jenem der von der xy-Ebene und der zx-Ebene begrenzten vier Raumteile, in welchem $y > 0$ und $z < 0$ ist, sich ausbreitet und aus einer zweiten, die erstere ergänzenden Halbkegelfläche F_2, für welche $y < 0$ und $z > 0$ ist.

Von diesen beiden Flächenteilen sei, damit y stets als positiv vorausgesetzt werden kann, bloß die Halbkegelfläche F_1 hier stets in Betracht gezogen. Diese Fläche F_1 und hiermit auch die Fläche F ist schon durch den nunmehr näher zu untersuchenden, in irgend einem bestimmten (konstanten) Abstande $OO' = c$ vom Drehungspunkt O zur Momentanachse z senkrecht geführten ebenen Querschnitt K dieser Fläche F_1 bestimmt, für welchen demgemäß $z = -c$ ist und dessen Gleichung daher, wenn kürzehalber durch ε das (stets positive) doppelte Verhältnis der Wechselgeschwindigkeit ψ zur Drehungsgeschwindigkeit ω

$$\varepsilon = 2\frac{\psi}{\omega} \tag{4}$$

bezeichnet wird, lautet:

$$(5) \qquad \varepsilon(x^2 + y^2 + c^2) \cdot y - 2(x^2 + y^2)c = 0.$$

Die Ebene dieser Kurve K von dritter Ordnung schneidet die z-Achse in einem Punkte O', der zum Anfangspunkte eines zweiten in der Ebene dieser Kurve gelegenen, mit den früheren Achsen x, y gleichgerichteten Achensystems $x'y'$ gewählt sei, für welches dieselbe Gleichung (5) giltig ist. Laut derselben ist die y'-Achse eine Symmetrieachse, die x-Achse eine Tangente und die zur x'-Achse auf der positiven Seite derselben in dem Abstande

$$(6) \qquad O'C = h = \frac{2c}{\varepsilon} = \frac{\omega}{\psi} \cdot c$$

parallel geführte Gerade a eine Asymptote der Kurve K. Die letztere befindet sich in ihrer Gänze in dem von der x'-Achse und der Asymptote a begrenzten Flächenteile der $x'y'$-Ebene und zwar nimmt laut (6) die Breite h dieses Flächteiles bei gegebener Wechselgeschwindigkeit ψ mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit ω, also mit abnehmendem Werte von ε stetig zu. Die Fläche F wird von der zx-Ebene längs der z-Achse tangiert, während jene Ebene, welche die (in der Kegelfläche F gelegene) x-Achse und die zu der letzteren parallele Asymptote a enthält und deren Neigungswinkel λ gegen die zx-Ebene durch $\operatorname{tg}\lambda = \omega/\psi$ bestimmt ist, die Fläche F asymptotisch berührt, so daß zwischen diesen beiden sich in der x-Achse schneidenden tangierenden Ebenen d. i. innerhalb des dem Winkel λ zugehörigen keilförmigen Raumes die ganze Fläche F eingeschlossen ist.

Für $\varepsilon = \infty$, d. h. für einen vorausgesetzten augenblicklichen Ruhezustand, für welchen $\omega = 0$ ist, reduziert sich die Fläche F auf die zx-Ebene und die Kurve K auf die x'-Achse.

Ist dagegen $\omega > 0$, so bieten bezüglich der eigenartigen Form der Leitkurve K der Fläche F die sechs einzig möglichen, nunmehr näher zu untersuchenden speziellen Fälle folgende charakteristische Unterschiede dar:

1. Fall. $\infty > \varepsilon > \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}$.

In diesem Falle hat die Kurve K die Gestaltung der Fig. 1. Dieselbe enthält nämlich keinen Punkt M, in welchem die Kurventangente zur y-Achse parallel wäre, da die Gleichung (5)

für $dy/dx = \infty$ zu einer kubischen Gleichung führt, die in diesem Falle nur einen einzigen realen Wurzelwert für y ergibt, für welchen, da derselbe größer als $h = 2(c/\varepsilon)$ ist, das zugehörige Quadrat der Abszisse x negativ wäre Die Kurve K enthält zwei zur y'-Achse symmetrisch gelegene Wendepunkte A und A', für welche, wenn man mit Hilfe von (5) x als Funktion von y ausdrückt, sich ergibt:

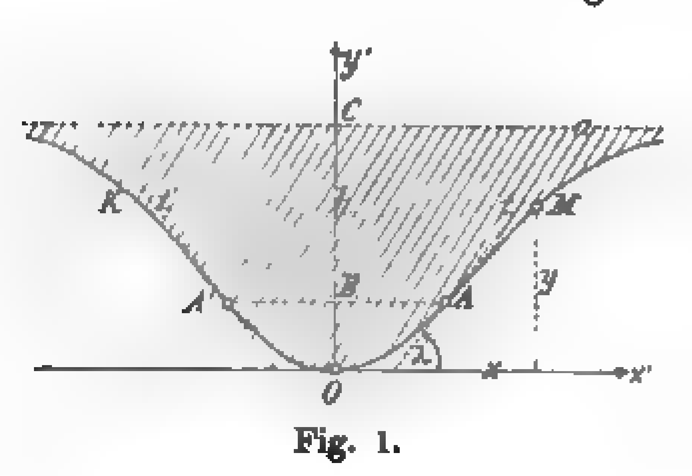


Fig. 1.

(7) $$\frac{d^2 x}{d y^2} = \frac{\varepsilon^2 c^2}{x^3 (2c - \varepsilon y)^4} \cdot [\varepsilon^2 y^4 - 2\varepsilon c y^3 + 2\varepsilon c^3 y - c^4] = 0\,.$$

Für diese Wendepunkte muß sonach die biquadratische Gleichung bestehen:

(8) $$\varepsilon^2 y^4 - 2\varepsilon c y^3 + 2\varepsilon c^3 y - c^4 = 0.$$

Bedeutet η das notwendigerweise positive Verhältnis

(9) $$\eta = \frac{y}{h} = \frac{\varepsilon}{2} \cdot \frac{y}{c} = \frac{\psi}{\omega} \cdot \frac{y}{c}\,,$$

welches für alle Punkte der Kurve K kleiner als 1 ist, so läßt sich die Gleichung (8) auch in folgender Form darstellen:

(10) $$\tfrac{1}{4}\varepsilon^2(\eta - \tfrac{1}{4}) - \eta^3(1 - \eta) = 0,$$

woraus sofort zu ersehen ist, daß für einen jeden Wert von ε in den beiden Wendepunkten A und A'

$$\eta = \frac{y}{h} > \tfrac{1}{4}\,,$$

also in Fig. 1 $O'B > \frac{1}{4} . O'C$ sein muß. Da ferner der letzten Gleichung gemäß

$$\frac{d\eta}{d(\varepsilon^2)} = -\frac{1}{12} \cdot \left[\frac{\eta - \frac{1}{4}}{\eta(\eta - \frac{1}{3})}\right]^2$$

für alle Werte von ε^2 negativ ist, so nimmt für die Wendepunkte das Verhältnis

$$\frac{O'B}{O'C} = \eta = \frac{y}{h}$$

mit wachsender Drehungsgeschwindigkeit ω, also mit abnehmendem ε stetig zu und zwar laut (10) im eben betrachteten 1. Fall von

$$\frac{y}{h} = \frac{1}{4} \quad \text{bis} \quad \frac{y}{h} = \frac{1}{3}.$$

Von den vier nach der Ferrarischen Methode unschwer bestimmbaren Wurzeln der Gleichung (8) sind stets zwei Wurzeln komplexe Größen und eine dritte Wurzel negativ, während $y > 0$ sein soll, so daß, wofern $\varepsilon > 1$ ist, für die Ordinate y der Wendepunkte A und A' nur folgender Wert Gültigkeit behält:

$$(11) \quad \begin{cases} y = h\eta = \dfrac{h}{2}\left[\sqrt{\sqrt{\alpha^2 + \varepsilon^2} + \dfrac{1}{2}(1 - \alpha - \sqrt{1 + 2\alpha})} \right. \\ \qquad\qquad \left. - \dfrac{1}{2}(\sqrt{1 + 2\alpha} - 1)\right], \\ \text{wo} \\ \qquad \alpha = \sqrt[3]{\dfrac{1}{2}\varepsilon^2(\varepsilon^2 - 1)} \end{cases}$$

ist.

Die diesen Punkten A und A' zugehörigen Berührungsgeraden t und t' der Kurve K sind gegen die x'-Achse unter einem Richtungswinkel λ geneigt, für welchen, da laut (9) und (10)

$$\varepsilon^2 = 16 \cdot \left(\frac{y}{h}\right)^3 \frac{h - y}{4y - h}$$

ist,

$$\operatorname{tg} \lambda = \pm \frac{h - y}{h - 3y} \cdot \sqrt{\frac{4y - h}{h}} = \pm \frac{1 - \eta}{1 - 3\eta} \cdot \sqrt{4\eta - 1}$$

sich ergibt.

Für die Abszissen der Wendepunkte A und A' ergeben sich aus (5), (9) und (10) die nach der Bestimmung von y aus (11) leicht berechenbaren Werte

$$(12) \qquad x = \pm \frac{h(h - 2y)}{\sqrt{h(4y - h)}} = \pm h \cdot \frac{\eta(1 - 2\eta)}{\sqrt{4\eta - 1}}.$$

Der Formel (7) zufolge ist der Wert des Krümmungshalbmessers der Kurve K für den Scheitel O'

$$\frac{1}{8} h \varepsilon^2 = \frac{1}{4} c \varepsilon = \frac{1}{2} \cdot \frac{c\psi}{\omega};$$

derselbe nimmt also mit ε im selben Verhältnis ab.

Einfacher gestaltet sich die Gleichung der Fläche F, wenn man Polarkoordinaten $(R\,\varphi\,\lambda)$ zugrunde legt, ferner den Mittel-

punkt O der Kegelfläche F' zum Pol und die Durchschnit kurve dieser Fläche mit einer konzentrischen Kugelfläche, der Halbmesser R etwa c sei, zur Leitlinie wählt. Da dann d bekannten Transformationsgleichungen

$$x = c . \cos\varphi \cos\lambda, \quad y = c \cos\varphi . \sin\lambda, \quad z = c \sin\varphi$$

zur Anwendung kommen können, so nehmen die Polargl chungen der letzteren sphärischen Leitkurve laut (3) und die einfache Form an:

$$R = c, \quad \sin 2\varphi + \varepsilon \sin\lambda = 0.$$

Diese in sich geschlossene sphärische Kurve besitzt bemerker werte Eigenschaften, in deren Erörterung jedoch Kürze halb nicht eingegangen werden soll.

2\. *Fall.* $\varepsilon = \frac{4}{3} . \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Wenn bei zunehmender Rotationsgeschwindigkeit ω d Verhältnis $\varepsilon = 2(\psi/\omega)$ bis zu dem Werte $\varepsilon = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}$ herabsin so daß h bis zu dem $h = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} . c$ ansteigt, so nimmt d Kurve K die Form d Fig. 2 an. Dieselbe er hält nämlich dann früher Gleichungen zufolge zw Punkte A und A', fü welche $dx/dy = 0$ ist, al die Tangenten t und t' z y'-Achse parallel sind (w sich dies auch aus de weiter unten folgenden Gle chungen ergibt, aus welche

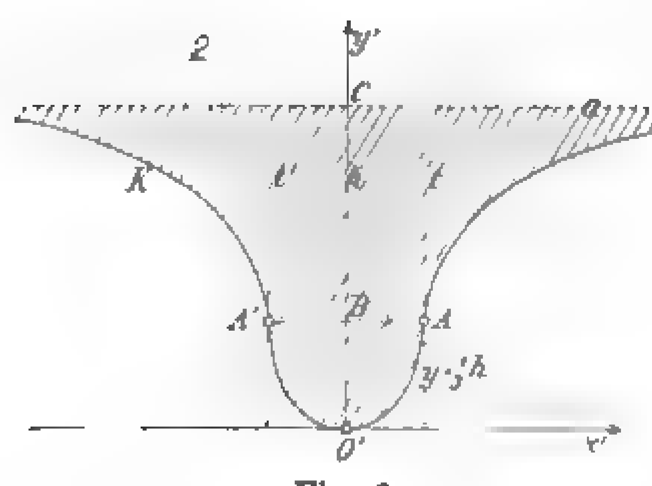


Fig. 2.

$\cos\Phi = 1$, $\Phi = 0$ und $y_1 = y_2 = \frac{1}{3}h$ leicht zu folgern is und zwar sind diese beiden Punkte zugleich die Wendepunkt da für dieselben laut (7), (9) und (10) auch $d^2x/dy^2 = 0$ is

Es sind dies nämlich jene Punkte A und A', für welc

$$y = \overline{O'}\overline{B} = \frac{1}{3}h = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} . c$$

und

$$x = \pm BA = \pm \frac{1}{3}\sqrt{\frac{1}{3}} . h = \frac{c}{2\sqrt{2}}$$

ist.

3. Fall. $\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} > \varepsilon > 1$, demnach $\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\, c < h < 2c$.

Zufolge (5), (6) und (9) ist

$$(13)\qquad \left\{\begin{aligned} x^2 &= c^2 \frac{y}{h-y} - y^2 = h^2 \left[\frac{\varepsilon^2}{4} \cdot \frac{\eta}{1-\eta} - \eta^2\right] \\ \frac{dx}{dy} &= \frac{h}{x(1-\eta)^2} \left[\frac{\varepsilon^2}{8} - \eta\,(1-\eta)^2\right]. \end{aligned}\right.$$

Jene Punkte der Kurve K, für welche die Tangente zur y-Achse parallel, also $dx/dy = 0$ ist, müssen demnach der Gleichung genügen:

$$(14)\qquad \eta\,(1-\eta)^2 - \tfrac{1}{8}\varepsilon^2 = 0.$$

Diese Gleichung hat, da $1 < \varepsilon^2 < \frac{32}{27}$ vorausgesetzt ist, drei reelle Wurzeln und zwar sind dieselben

$$\eta = \frac{2}{3}\left(1 + \cos\frac{\Phi}{3}\right), \quad \eta_1 = \frac{2}{3}\left[1 - \cos\left(\frac{\pi}{3} + \frac{\Phi}{3}\right)\right],$$

$$\eta_2 = \frac{2}{3}\left[1 - \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\Phi}{3}\right)\right],$$

wo Φ jenen positiven spitzen Winkel bedeutet, für welchen $\cos\Phi = \frac{27}{16}\varepsilon^2 - 1$ ist, so daß $\frac{11}{16} < \cos\Phi < 1$, demnach $46^0 34' 2{,}88'' > \Phi > 0$, folglich $1{,}309 < \eta < \frac{4}{3}$, $\frac{1}{2} > \eta_1 > \frac{1}{3}$ und $\frac{1}{3} > \eta_2 > 0{,}1909$ ist.

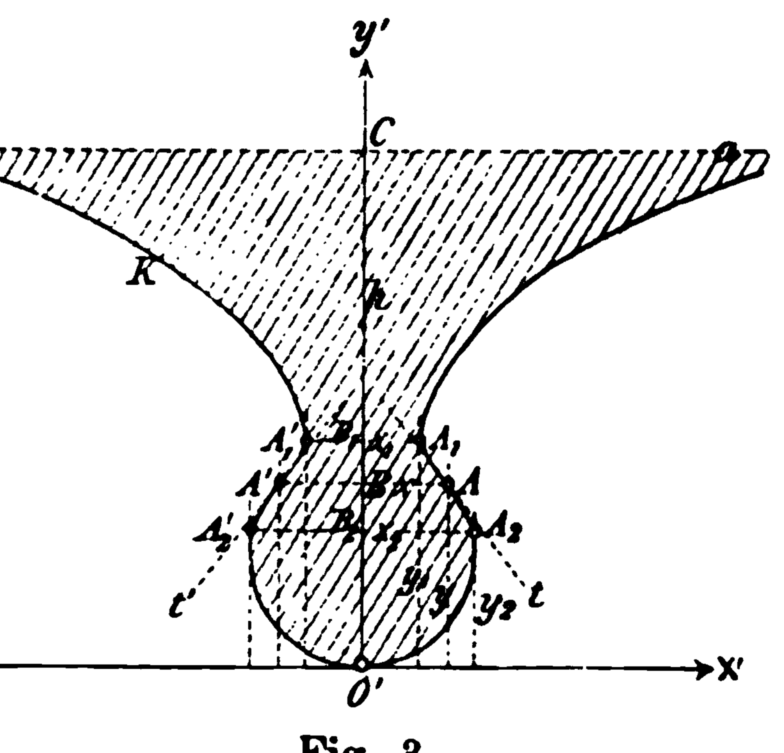


Fig. 3.

Dem Wurzelwerte η müßte, da derselbe größer als 1 ist, laut (13) ein imaginärer Wert von x zugehören, während sich für η_1 und η_2 zufolge (13) positive Werte von x^2 ergeben. Die Kurve K enthält demnach in diesem 3. Falle vier Punkte $A_1\,A_1'\,A_2\,A_2'$ (Fig. 3), für welche die Tangente zur y-Achse parallel ist, nämlich die Punkte $(x_1\,y_1)$, $(-x_1, y_1)$, $(x_2\,y_2)$, $(-x_2, y_2)$, wo

$$(15)\qquad \left\{\begin{aligned} y_1 &= h\eta_1 = \frac{2}{3}h\left[1 - \cos\left(\frac{\pi}{3} + \frac{\Phi}{3}\right)\right] = \overline{O'B_1}, \\ y_2 &= h\eta_2 = \frac{2}{3}h\left[1 - \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\Phi}{3}\right)\right] = \overline{O'B_2}, \\ \cos\Phi &= \frac{27}{16}\varepsilon^2 - 1, \quad \frac{1}{2}h > y_1 > \frac{1}{3}h > y_2 > 0{,}1909\,h \end{aligned}\right.$$

und laut (13) und (14)

$$(16)\quad \begin{cases} x_1^2 = h^2\eta_1^2(1-2\eta_1) = h^2(2\eta_1 - 3\eta_1^2 - \frac{1}{4}\varepsilon^2) \\ x_2^2 = h^2\eta_2^2(1-2\eta_2) = h^2(2\eta_2 - 3\eta_2^2 - \frac{1}{4}\varepsilon^2), \end{cases}$$

so daß $x_1^2 < y_1^2$, $x_2^2 < y_2^2$ und

$$x_2^2 - x_1^2 = h^2(\eta_1 - \eta_2)[3(\eta_1+\eta_2) - 2] = 2h^2(\eta_1-\eta_2)\left(1 - \cos\frac{\Phi}{3}\right)$$

und da $\eta_1 > \eta_2$ ist, jedenfalls $x_2^2 > x_1^2$ ist.

Die Koordinaten (x, y) und $(-x, y)$ der zwischen A_1 und A_2, beziehungsweise zwischen A_1' und A_2' gelegenen Wendepunkte A und A', für welche $y_1 > y > \frac{1}{3}h > y_2$ und $x_2^2 > x^2 > x_1^2$ ist, wie auch die Richtungswinkel der zugehörigen Tangenten sind aus den Gleichungen (8) bis (12) bestimmbar.

Aus dem Gesagten ist sofort ersichtlich, daß die Kurve K in dem hier betrachteten 3. Falle stets, wie dies Fig. 3 zeigt, in der Nachbarschaft der Wendepunkte eine Einschnürung parallel zur x-Achse besitzen muß, die um so größer ist, je mehr sich der abnehmende Wert von ε dem Grenzwerte 1 nähert.

4. Fall. $\varepsilon = 1$.

In diesem Falle erlangt die Gleichung (8) für die Ordinate der Punkte A und A' die einfache Form $(y + c)(y - c)^3 = 0$ und ergibt, da y positiv sein soll, den einzigen Wurzelwert $y = c$, und da laut (6) $h = 2c$ ist, so ist $y = h/2$ und $\eta = y/h = \frac{1}{2}$. Da nun die zugehörige Abszisse laut (12) $x = 0$ ist, so wird in (7) sowohl der Zähler wie auch der Nenner Null und ebenso in dem zugehörigen Werte (13) von dx/dy. Eine einfache Rechnung lehrt, daß dann (13) und (7) zu folgenden Werten führen

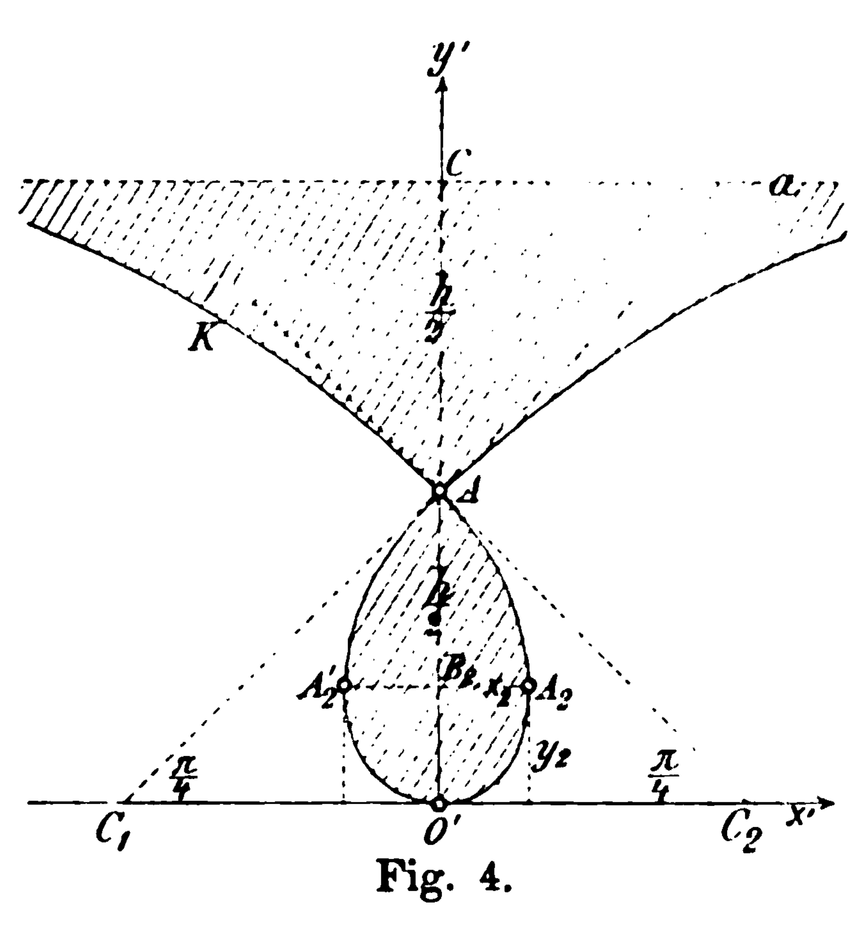


Fig. 4.

$$\frac{dx}{dy} = \pm 1 \quad \text{und} \quad \frac{d^2x}{dy^2} = \pm\frac{2}{c} = \pm\frac{4}{h},$$

woraus zu entnehmen ist, daß die früheren zwei Wendepunkte A

und A' nunmehr in einen einzigen Doppelpunkt A (Fig. 4), dessen Koordinaten $x = 0$, $y = h/2 = c$ sind, übergehen und daß die beiden Zweige der Kurve K sich in diesem singulären Knotenpunkte rechtwinklig schneiden, indem die beiden Tangenten $A C_1$ und $A C_2$ dieses Doppelpunktes unter dem Winkel $\pm \pi/4$ gegen die Koordinatenachsen geneigt sind. (Da die Krümmungshalbmesser für diesen Doppelpunkt A den Wert

$$c\sqrt{2} = \frac{h}{2}\sqrt{2}$$

haben, so liegen die beiden zugehörigen Krümmungsmittelpunkte C_1 und C_2 in der x'-Achse und zwar ist $O'C_1 = O'C_2 = h/2$.)

Von den beiden Ordinaten y_1 und y_2 der Gleichungen (15) kommt hier bloß y_2 in Betracht, da $\cos \Phi = \frac{27}{16} \varepsilon^2 - 1$ in diesem Falle den Wert $\frac{11}{16}$ hat, somit laut (15) und (16) $\eta_1 = \frac{1}{2}$, $y_1 = \frac{1}{2} h$, $x_1 = 0$ ist, also A_1 und A_1' mit dem Doppelpunkte A, für welchen $dx/dy = 0/0$ nicht Null, sondern ± 1 ist, zusammenfallen. Die Kurve K enthält daher in unserem Falle nur zwei Punkte A_2 und A_2', für welche die Tangente zur y-Achse parallel ist und zwar ist für dieselben laut (15) und (16)

$$\overline{O'B_2} = y_2 = \frac{2}{3} h \left[1 - \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\Phi}{3}\right)\right] = 0{,}190983 \,.\, h,$$

$$x_2^2 = 0{,}022543\, h^2, \qquad x_2 = \pm\, 0{,}150142 \,.\, h.$$

5. *Fall.* $1 > \varepsilon > 0$.

Wenn das Verhältnis der Winkelgeschwindigkeit ω zur Wechselgeschwindigkeit ψ derart zugenommen hat, daß

$$\varepsilon = 2\frac{\psi}{\omega} < 1$$

wird, so ergeben sich laut (13) imaginäre Werte von x für alle Werte von η, für welche $(\varepsilon^2/4) < \eta(1 - \eta)$ ist, also für alle Werte von y, für welche

$$\frac{1 - \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{2} \,.\, h < y < \frac{1 + \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{2} \,.\, h$$

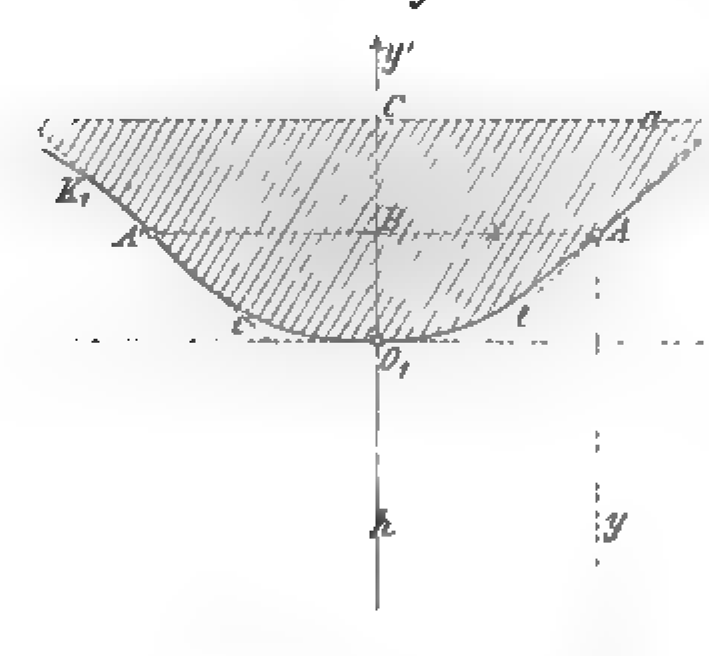
ist. Für die in der y'-Achse gelegenen Punkte O_1 und O_2 (Fig. 5) der Kurve K, für welche

$$y = O'O_1 = \frac{1 + \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{2} \,.\, h$$

und

$$y = O' O_2 = \frac{1 - \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{2} \cdot h$$

ist, wird laut (13) $dx/dy = \infty$, so daß in diesen Punkten die Kurve K durch die y'-Achse rechtwinklig durchschnitten wird.



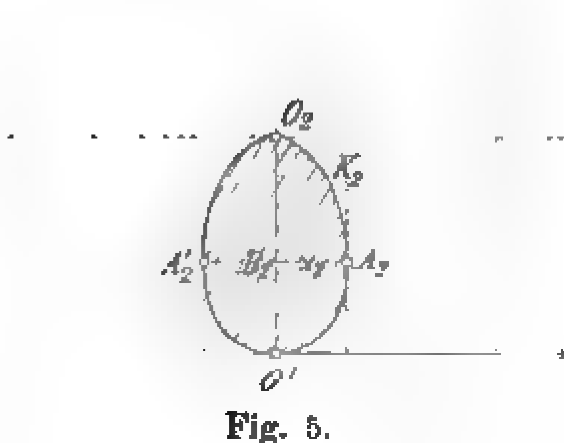


Fig. 5.

Es besteht also diese Kurve in diesem 5. Falle aus zwei getrennten Teilkurven K_1 und K_2, von welchen die erstere offene Teilkurve K_1 sich zwischen ihrer Asymptote a und der zu dieser parallelen, die Kurve in O_1 tangierenden Geraden

$$y = \frac{h}{2}\left[\sqrt{1 - \varepsilon^2} + 1\right]$$

ausbreitet, während die zweite, in sich geschlossene eiförmige Teilkurve K_2 von der x'-Achse und der zu dieser im Abstande

$$y = \frac{h}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \varepsilon^2}\right]$$

parallelen und die Kurve im Punkte O_2 tangierenden Geraden eingeschlossen ist. Die zur y-Achse parallele Breite $O_1 C = O' C - O O_1$ des Kurventeils K_1 ist

$$h - \frac{h}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \varepsilon^2}\right] = \frac{h}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \varepsilon^2}\right],$$

dieselbe gleicht somit der Höhe $O' O_2$ des Kurventeils K_2. Die Ordinate y der beiden Wendepunkte A und A', die in der Teilkurve K_1 gelegen sind, ist der Gleichung (8) und früheren Erörterungen gemäß, wofern $\varepsilon^2 > \frac{1}{2}$ ist, übereinstimmend mit (11)

$$y = h\eta = \frac{h}{2}\left[\sqrt{\sqrt{\beta^2 + \varepsilon^2} + \frac{1}{2}(1 + \beta - \sqrt{1 - 2\beta})} \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1 - 2\beta})\right],$$

wo

$$\beta = \sqrt[3]{\frac{1}{2}\varepsilon^2(1 - \varepsilon^2)} = -\alpha$$

ist.

Ist dagegen $0 < \varepsilon^2 < \frac{1}{2}$, so ist

$$y = h\eta = \frac{h}{2}\left[\sqrt{\sqrt{\beta^2 + \varepsilon^2} + \frac{1}{2}(1 + \beta + \sqrt{1 - 2\beta})} + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1 - 2\beta})\right].$$

So ist z. B., wenn $\varepsilon^2 = \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ ist, $\beta = 0{,}45428$, $0{,}5$, $0{,}45428$ und $y = 0{,}7977\,h$, $0{,}8856\,h$, $0{,}9489\,h$. Die zugehörigen Werte von x sind mittels Gleichung (12) bestimmbar. — Von den drei reellen Wurzelwerten der Gleichung (14) ist, da $\cos\Phi = \frac{27}{16}\varepsilon^2 - 1$ zwischen $\frac{11}{16}$ und -1 gelegen, also

$$60^0 > \frac{\Phi}{3} > 15^0\,31'\,20{,}96''$$

ist, der erste Wurzelwert $\eta > 1$, dieser kommt daher nicht in Betracht; es ist ferner $\eta_1 > \frac{1}{3}$ und es müßte somit η_1 laut (16) zu einem imaginären Werte von x führen, so daß nur in jenen zwei Punkten A_2 und A_2' der Fig. 5, für welche

$$y_2 = h\eta_2 = \frac{2}{3}h\left[1 - \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\Phi}{3}\right)\right],$$

daher $0 < \eta_2 < 0{,}19098$ und $x_2^2 = h^2\eta_2^2(1 - 2\eta_2)$ ist, die Tangenten zur y-Achse parallel sind, und zwar ist stets $x_2^2 < y_2^2$.

6. *Fall.* $\varepsilon = 0$.

Da die Rotationsgeschwindigkeit ω nie unendlich groß werden kann, so kann dieser Grenzfall der Gleichung (4) gemäß nur dann eintreten, wenn die „angulare" Wechselgeschwindigkeit $\psi = d\sigma/dt$ Null ist, also der Neigungswinkel $d\sigma$ der beiden der Zeit t und $t + dt$ entsprechenden Lagen z und z' der Momentanachse entweder für alle Zeiten oder zum mindesten für das Zeitelement dt den Wert Null hat, wenn demnach die Momentanachse in diesem Zeitelement parallel zu sich fortschreitet.

In diesem Falle bewegen sich alle Punkte des starren Körpers parallel zu einer bestimmten Ebene, und zwar parallel zu der auf den Momentanachsen normalen $x'y'$-Ebene und der bisher der Betrachtung zugrunde gelegte Durchschnittspunkt O

der Momentanachsen z und z', d. i. der im Abstande $c = OO'$ von dieser $x'y'$-Ebene befindliche Drehungsmitlelpunkt rückt in unendliche Entfernung, so daß für $\lim \psi = 0$ auch $\lim c = \infty$ anzunehmen und statt der früheren Kegelfläche F nunmehr eine zur $x'y'$-Ebene senkrechte Zylinderfläche F in Betracht zu ziehen ist.

Bedeutet $u = ds/dt$ die Geschwindigkeit, mit welcher der Punkt O' der Momentanachse seine Lage in der $x'y'$-Ebene parallel zur x-Achse in dem Zeitelement dt ändert, also die „lineare" Wechselgeschwindigkeit, so ist, da offenbar stets $ds = c.d\sigma$, also

$$u = \frac{ds}{dt} = c\frac{d\sigma}{dt} = c\psi$$

ist, auch in diesem Falle $u = \lim (c.\psi)$. Nun nimmt die Gleichung (5) der Fläche F nach der Substitution von (4) und Multiplikation mit ψ die Form an

$$-(x^2+y^2).c\psi + \frac{y}{\omega}(c\psi)^2 + \frac{\psi^2}{\omega}(x^2+y^2).y = 0,$$

so daß in unserem Falle, d. i. für $\lim \psi = 0$, $\lim c = \infty$ und $\lim (c.\psi) = u$ dieselbe lautet:

$$-(x^2+y^2)\,u + y\frac{u^2}{\omega} = 0$$

oder da u von Null verschieden ist,

$$x^2 + y^2 - \frac{u}{\omega}y = 0. \tag{17}$$

Es ist sonach die Fläche F in diesem letzten Falle eine die Momentanachse als ihre Erzeugende enthaltende Kreiszylinderfläche und die Querschnittskurve K dieser Fläche ist eine Kreislinie, welche die x'-Achse, längs welcher das Momentanzentrum O' sich in dem Zeitelement dt mit der Geschwindigkeit u bewegt, in diesem Momentanzentrum O' tangiert und zwar ist $u/2\omega$ der Halbmesser dieser Kreislinie und der Mittelpunkt derselben hat die Koordinaten $x = 0$, $y = u/2\omega$.

Da nun wegen der unendlichen Entfernung des Drehungsmittelpunktes O der in der Einleitung betrachtete Krümmungshalbmesser $R = \overline{OM}$ des Bahnelements eines jeden Punktes M der Zylinderfläche F in unserem Falle unendlich groß ist, also die zentripetale Beschleunigung v^2/R der Bewegung

aller dieser Punkte Null ist, so ist die hier behandelte Kreislinie K jener wohlbekannte, zuerst von Bresse[1]) näher untersuchte geometrische Ort der Systempunkte ohne Normalbeschleunigung bei einer ebenen Bewegung, welcher nach Schell[2]) als *Wendekreis* des Systems für O', das Momentanzentrum, bezeichnet wird.

Betrachtet man die durch die allmähliche Änderung des Zahlwertes ε bedingte Aufeinanderfolge der Fig. 1—5, so fällt unwillkürlich die Analogie mit dem so häufig zu beobachtenden Vorgang bei einer allgemein bekannten Kapillarerscheinung auf. Ist nämlich eine ruhende, ebene, horizontale, etwa unendlich ausgedehnt gedachte Platte auf ihrer unteren Fläche a von einer adhärierenden, der eigenen Schwere unterworfenen Flüssigkeitsschicht benetzt, und befindet sich an irgend einer Stelle C der Wandfläche a eine nach unten reichende Hervorragung, etwa eine Spitze, so daß die Flüssigkeit von allen Seiten stetig gegen C hinfließt, so nimmt bekanntlich diese Flüssigkeit infolge der gleichzeitigen Einwirkung der Molekularkräfte und der Schwere die Form eines Rotationskörpers an, dessen Achse y' vertikal ist und dessen Meridiankurve K zunächst der Fig. 1 auffallend ähnlich ist. Bei weiterem Zuströmen nimmt die Höhe h dieses Rotationskörpers stetig zu, der Vertikalschnitt K nimmt zunächst eine der Fig. 2 analoge Gestalt an, erfährt hierauf senkrecht zur vertikalen Symmetrieachse eine deutlich wahrnehmbare Einschnürung (Fig. 3), die sich immer mehr verengt, während gleichzeitig die Höhe h immer mehr zunimmt, bis es bei weiterem Zufluß zur Ausbildung eines Doppelpunktes A kommt (Fig. 4), worauf sich dann schließlich von der adhärierenden Flüssigkeitsschicht K_1 ein eiförmig gestalteter Tropfen K_2 ablöst (Fig. 5), der sich beim Herabfallen immer mehr der Kugelform nähert.

1) J. A. Ch. Bresse, „Sur en theorème nouveau concernant les mouvements plans et sur applications de la cinématique à la determination des rayons de courbure", Journ. de l'école polytechnique **20.** p. 104. 1853.

2) Wilh. Schell, l. c. **1.** p. 455. 1879; auch in Schlömilchs Zeitschr. f. Math. u. Phys. 19. Jahrg. p. 197. 1874.

(Eingegangen 30. September 1903.)

97. Zur Hydrographie von Ahr, Erft und Roer.

Ein Beitrag zur Aufschließung der Wasserverhältnisse der nördlichen Eifel.

Von **P. Polis** in Aachen.

Hierzu Tafel I.

Der Verfasser gestattet sich zum sechszigsten Geburtstage mit den verbindlichsten und herzlichsten Glückwünschen dem *Jubilar* einen *Beitrag zur Hydrographie von Ahr, Erft und Roer* zu überreichen. Gelegentlich der beiden Naturforscherversammlungen zu Düsseldorf 1898 und zu Aachen 1900 war es Boltzmann vergönnt gewesen, die betreffenden Gegenden wenigstens zum Teil aus eigener Anschauung kennen zu lernen, um so mehr, als verschiedene der damaligen Ausflüge mitten in diese Gebiete hineinführten. Infolgedessen dürften die nachstehenden Ausführungen, welche das Gebiet zwischen der unteren Maas und dem Rheine, namentlich aber das Venn, in geographischer und hydrographischer Hinsicht behandeln, beim Jubilar manche angenehme Erinnerung an die Tagung der beiden Naturforscherversammlungen an der Westmark des Deutschen Reiches und an die gesehenen landschaftlichen Schönheiten wachrufen.

Orographisches.

Das Bergland zwischen Maas und Rhein wird von der *Eifel*[1]) eingenommen, welche den nordwestlichen Teil des Rheinischen Schiefergebirges bildet und gegen Norden in die niederrheinische Ebene übergeht. Dieser Gebirgsstock hängt im Westen unmittelbar mit den Ardennen zusammen, im Süden trennt ihn die Mosel vom Hunsrück, im Osten der Rhein vom Westerwald. Der höchste Teil der Eifel setzt sich

---

1) Der Name „*Eifel*“ kommt als Hauptwort zuerst im Jahre 838 (Eifla, 1051 Eiffila vor); er dürfte sich aus Aquila ableiten lassen, indem sich daraus Afel, Eifel ergab.

aus drei Stücken zusammen, nämlich dem mittleren mit der Schneifel, dem östlichen oder der Hohen Eifel, und dem nordwestlichen und westlichen, dem sog. Venn.

Das *Venn*[1]), welches gewissermaßen die Brücke zwischen den Ardennen und der eigentlichen Eifel bildet, ist eine Hochfläche mit tief eingeschnittenen Tälern. Der höchste und auch ödeste Teil trägt den Namen das „Hohe Venn", welches sich nördlich der Warche steil erhebt und dort auch die ausgeprägtesten Merkmale einer Hochfläche zeigt. Das ganze Venn erstreckt sich in einer Länge von 55 km in nordöstlicher Richtung mit steilem Abfall zum Aachen-Dürener Hügellande. Ausgedehnte Torfmoore bedecken diesen öden Landstrich, dessen mittlere Seehöhe etwa 650 m beträgt. An der sogenannten Baraque Michel, die auf belgischem Gebiete gelegen ist, steigt die Hochfläche bis auf 675 m; unweit davon liegt die preußische Grenze mit einem einsamen Gasthaus, dem Monte Rigi, an der Eupen-Malmedyer Landstraße, welches zugleich eine meteorologische Station beherbergt. Den höchsten Punkt bildet die Botrange mit 695 m, westlich der Landstraße Eupen-Sourbrodt, und ca. 1,5 km vom Monte Rigi entfernt. Gegen Weser und Maas in nordwestlicher und westlicher Richtung senkt sich die Hochfläche ebenfalls rasch. Die Abhänge werden von einem ausgedehnten Waldgebiete, dem Hertogenwald, eingenommen; weiteren waldreichen Höhenzügen begegnen wir an dem Indefluß und dem Kallbach, welche unweit Düren in den flachen Hügeln des Hochwaldes enden. Südöstlich vom Hohen Venn breitet sich ein großer Waldbestand aus, der Losheimer Wald, welcher die Verbindung mit der Schneifel (= Schnee-Eifel) herstellt; er geht nirgends unter 560 m herunter und erreicht am sogenannten Weißen Stein mit 691 m Seehöhe die höchste Erhebung. Dieser Waldstrich wird östlich von der Olef und Urft, nördlich von der Roer, und westlich vom Perlenbach begrenzt. An der Urftquelle senkt sich der Losheimer Wald bis auf 556 m und gabelt sich alsdann; der allmählich abdachende nördliche Flügel breitet sich fächerförmig nördlich der Ahr zwischen Roer und Rhein aus, während der westliche Teil, der sogenannte Kermeter, ein pracht-

---

1) Holländisch „*Veen*", gotisch „*fani*" = Sumpf, Kot.

voller Hochwald, von Urft und Roer im Halbkreis umflossen wird. Tief haben hier Urft und Roer ihre Flußbette in die Hochfläche eingeschnitten, wie dies aus folgenden Höhenangaben hervorgeht: Hochfläche zwischen Dreiborn und Wollseifen 593 m, Einruhr 274 m, Einmündung der Urft in die Roer bei Paulushof 253 m, Gemünd an der Urft und Olef 338 m, Schleiden 355 m, Kermeter (Hellberg) 521 m, so daß der Abfall hier etwa 330 bis 340 m beträgt. Diese Täler gehören zu den landschaftlich schönsten der gesamten Eifel, und nicht mit Unrecht trägt der steile Abhang des Kermeter gegen die Urft den Namen „Schweizer Berge“, während die Höhe oberhalb Einruhr mit prachtvollem Blick auf den Kermeter und das Roertal, die sogenannte „Schöne Aussicht“, für den großartigsten und herrlichsten Punkt des ganzen Roertales gilt. Vom Kermeter aus nach Norden sinken die Höhenrücken mehr und mehr ab, und werden dabei von verschiedenen Bachläufen geschnitten. An den nordöstlichen Abfall schließt sich ein größeres, zum Teil mit Torfmooren bedecktes Waldgebiet, aus dem der Wehebach nach Norden abfließt. Urft, Kall und Wehe scheiden drei größere Bergrücken, die im Aachen-Dürener Hügellande enden.

Die Ahr bildet die Grenze zwischen dem Venn und der Hohen Eifel, die bis Walporzheim von steilen Bergketten eingeschlossen wird; an diese Gebirgskette schließt sich ein niederer Höhenzug an, die „Ville“ oder das „Vorgebirge“, welcher sich zwischen Rhein und Venn bis oberhalb Köln erstreckt. Nördlich der Linie Herzogenrath-Jülich-Bergheim dacht sich das Gelände noch mehr ab und geht in die rheinische Tiefebene über, die unmittelbar mit dem großen norddeutschen Flachlande zusammenhängt, das Erhebungen von nur 30—40 m über den Meeresspiegel besitzt.

Der ganze Gebirgsstock, der als nördlichster Ausläufer dem Rheinischen Schiefer- oder Grauwackegebirge angehört, ist *geologisch* außerordentlich verschiedenartig gestaltet. Das Hohe Venn wird hauptsächlich vom Kambrium als dem ältesten Sedimentgestein eingenommen, woran sich nördlich und südlich das Devon anschließt. Beim Bau der Bahn von Aachen nach Montjoie hat man unweit Lammersdorf Granit anstehend gefunden. Das untere Devon, Quarzite, Grauwacke und Ton-

schiefer nimmt den größten Teil ein, während das Mitteldevon, Eifeler Kalk, sich im Venn im Urfttale oberhalb Schleiden vorfindet; hieran reiht sich von Kall bis fast nach Düren ein größeres Gebiet mit Buntsandstein an. Das Oberdevon bildet den Übergang der nordwestlichen Abdachung des Venns zum Karbon, welches in ausgedehnten Kohlenmulden zwischen Aachen und Lüttich verläuft. Daran schließt sich in der Umgebung von Aachen bis ins Holländische hinein ein größeres Gebiet der oberen Kreide an, die unmittelbar dem Devon und Karbon aufruht. Der Übergang des Gebirges zur Ebene des Aachen-Dürener Hügellandes endlich ist von tertiären Ablagerungen, wie Kies, Sand, Ton und Braunkohle eingenommen, die sich über die ganze nördliche und nordöstliche Abdachung bis zur Ahr hin erstrecken. Sie erinnern an das einstmalige Meer, dessen Ufer von üppigen Urwäldern eingenommen wurden; letztere haben das Material zu den Braunkohlenflözen, namentlich in der Kölner Bucht, geliefert. Alluvium treffen wir vor allem im Hohen Venn in den ausgedehnten, dem Kambrium aufruhenden Mooren, ferner als Ablagerungen der Roer und Erft in den Tälern des Jülich-Dürener Berglandes.

Hydrographisches.

Flußgebiete. Zur weiteren Aufschließung des Gebietes ist es von der größten Wichtigkeit, sich einmal näher mit den dortigen Wasserverhältnissen zu befassen, die ja äußerst verwickelter Natur und zudem bestimmt sind, eine hervorragende wirtschaftliche Rolle zu spielen. An diesem Orte gelangt außer der Beschreibung der hier in Betracht kommenden Flußgebiete noch eine eingehende Bearbeitung von deren jährlicher Niederschlagsverteilung zur Darstellung, welche den Gegenstand einer neuen Untersuchung des Verfassers bildet.

Allerdings sind die Regenverhältnisse dieses Gebietes in großen Zügen schon mehrfach bearbeitet worden, so in jüngster Zeit noch durch den Verfasser;[1]) ferner umfaßt die unlängst

1) P. Polis, „Die Niederschlagsverhältnisse der mittleren Rheinprovinz und der Nachbargebiete". Forschungen zur deutschen Landes- und Volkskunde. B. 12. Heft 1. Stuttgart 1899.

erschienene Regenkarte der Provinzen Hessen-Nassau und Rheinland von Hrn. Hellmann[1]) auch jenes Gelände.

Zugrunde gelegt ist der hier veröffentlichten Karte die „Wasserkarte der norddeutschen Stromgebiete", welche das *Königl. Preußische Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten*[2]) herausgegeben hat; gezeichnet ist sie im Maßstabe 1 : 200000 und enthält die Wasserscheiden der Zuflüsse bis zur VI. Ordnung einschließlich. In die neue Karte wurden jedoch, um das Bild nicht zu überladen, nur die Grenzwasserscheiden der in Frage kommenden drei Hauptflüsse eingetragen, und von der Wiedergabe der sonstigen Einzelheiten abgesehen. Aber der vertikale Aufbau des Geländes gelangte in großen Zügen dadurch zur Darstellung, daß Isohypsen — Linien gleicher Seehöhe — im Abstande von 100 m bez. 200 m eingetragen wurden; letztere fanden dann beim Entwurfe der Isohyeten — Linien gleicher Niederschlagshöhe — sorgfältigste Berücksichtigung.

Die *Hauptwasserscheiden* zwischen *Rhein*, *Mosel* und *Maas* treffen südlich von Schmidtheim zusammen. Infolgedessen gehört die Roer zur Maas, während Erft und Ahr Nebenflüsse des Rheins sind.

Die *Roer* bildet sich aus den Abflüssen der Torfmoore bei Sourbrodt; die Quelle der kleinen Roer liegt bei diesem Orte in 573 m, diejenige der großen nahe der Botrange in 685 m Seehöhe. Von Kalterherberg ab ist sie tief in das Hochland mit einem engen, sehr häufig gewundenen Felstale eingeschnitten, nimmt von Süden her den Perlenbach auf, fließt durch Montjoie und dann mit starkem Gefälle in östlicher Richtung bis Hammer; nunmehr wendet sie sich nach Osten und bildet zwischen Dedenborn und Pleushütte zwei groß gewundene Schleifen. Von Einruhr an nimmt sie eine nördliche Richtung, um an der Mündung der Urft, Kermeter und Venn voneinander zu trennen. Letztere entspringt in einer tiefen Einsattelung des Gebirges bei Schmidtheim; bei Gemünd strömt ihr die Olef zu, alsdann windet sie sich in

1) G. Hellmann, „Regenkarte der Provinzen Hessen-Nassau und Rheinland sowie von Hohenzollern und Oberhessen auf Grund zehnjähriger Beobachtungen 1893—1902." Berlin 1903.

2) Berlin 1893.

einem engen Felsentale in scharfen Krümmungen zwischen dem Kermeter und der Hochfläche von Wollseifen-Dreiborn, um bei Paulushof in die Roer zu münden. Bemerkenswert ist die Urft besonders dadurch, daß durch sie die *größte* bisher in Europa errichtete *Talsperre* gebildet wird, deren Bau im Jahre 1904 zur Vollendung gelangen soll; das Projekt hierzu, wie auch zu den übrigen Talsperren, wurde von dem bekannten Wasserbautechniker Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Intze[1]) ausgearbeitet, von dessen Ingenieurkunst die zahlreichen Sperrbauten, u. a. im bergischen Lande (Wuppergebiet), sowie in Schlesien und Böhmen beredtes Zeugnis ablegen. Die Talsperre liegt in dem tiefen Taleinschnitte am Heffgesberge unterhalb Wollseifen, und wird einen See von 45500000 cbm bis zu dem 8 km weiter zurückgelegenen Malsbenden zurückstauen. Die hierdurch aufgespeicherte Energie wird durch einen quer durch den Kermeter getriebenen Stollen bis nach Heimbach geleitet, wo durch Turbinen deren Umsetzung in elektrische Kraft erfolgen soll; auf diese Weise sollen jährlich in 7200 Arbeitsstunden je 6400 P. S. elektrischer Kraft gewonnen werden. Außerdem sind im Roergebiete noch elf weitere Talsperren[2]) in Aussicht genommen.

Unterhalb Paulushof umfließt die Roer in zahlreichen Windungen den Kermeter Wald bis Heimbach und wendet sich dann, östlich begrenzt von den steilen Schichten des Bundsandstein, nach Norden. Westlich von dem historisch berühmten und so malerisch gelegenen Nideggen mündet die Kall, die im Hohen Venn nahe bei Simmerath entspringt. Bei Untermaubach nimmt die Roer eine östliche Richtung an, durchbricht den Buntsandsteinrücken und geht bei Kreuzau in das Tiefland über. Unterhalb Jülich erhält sie die Inde, die durch Vereinigung des Münster- und Vichtbaches entsteht; in die Inde mündet auch der Wehebach ein, der an der Nordabdachung des Venns entspringt. Noch ehe die Roer die holländische Grenze erreicht, strömt ihr die Wurm zu, welche

1) O. Intze, „Entwickelung des Talsperrenbaues in Rheinland u. Westfalen bis 1902.“ Aachen 1903.

2) O. Intze, „Gutachten bezüglich der Verbesserung der Wasserverhältnisse der Roer und des zur Verbesserung des Roerbettes aufgestellten Regulierungsprojektes“. Düsseldorf 1896.

im Aachener Walde ihren Ursprung nimmt und bei Haaren aus dem Talkessel austritt. Bei Roermond, 10 km von der preußischen Grenze entfernt, mündet die Roer in die Maas. Ihre ganze Länge beträgt ca. 135 km, wobei sie sich um (685 m Seehöhe der Quelle, 26 m Mündung) 659 m herabsenkt. Das gesamte Niederschlagsgebiet hat eine Größe von 2298,8 qkm; Hauptzuflüsse enthält die p. 777 gegebene Zusammenstellung.

Die *Erft* entspringt im nordöstlichen Teil des Venns unweit von Tondorf in etwa 540 m Meereshöhe. In Schönau (352 m) erhält sie mehrere von dem Scheiderücken gegen die Ahr fließende Bäche, nimmt hinter Münstereifel, wo ihre Höhe nur noch 275 m beträgt, den Schießbach, sowie den Eschweiler Bach auf. Nach der Einmündung des letzteren erweitert sich das Tal, indem die Erft nunmehr in die Sötenicher Kalkmulde eintritt. Vor Euskirchen bei Rhede erreicht sie das Flachland, wo ihr der Veibach und alsdann der Schwistbach zufällt; letzterer ist der bedeutendste rechtsseitige Nebenfluß, der ebenfalls an dem Scheiderücken der Ahr entspringt. Sie fließt dann in nordwestlicher Richtung in dem von der Ville und dem Dürener Bergland begrenzten Tieflande weiter, und nimmt aus dem Buntsandsteingebiete den Rothbach und den Neffelbach auf. Bei Harff, unweit Grevenbroich, wendet sie sich gegen Nordosten, wo sie vor der Mündung in den Rhein noch den Gyllbach und den Norfbach aufnimmt. Ihre Einmündung in den Rhein erfolgt bei Grimmlinghausen unweit Neuß. Sie hat eine Länge von ca. 100 km, wobei sie ein Gefälle von (540 m Quelle, 40 m Mündung) 500 m überwindet. Ihr gesamtes Niederschlagsgebiet beträgt 1908,7 km.

Die *Ahr* hat ihre Quelle am Südrande der Kalkmulde unweit von Blankenheim in 463 m Seehöhe. Der Bach wendet sich zunächst südöstlich, durchläuft das Unter- und Mitteldevon der Lammersdorfer und Ahrdorfer Mulde. Nach Aufnahme von mehreren kleineren Bächen, die ihr alle von rechts zufallen, erhält die Ahr noch vor ihrem Austritte aus dem Kalk die an der Wasserscheide gegen die Lieser entspringende Ah, und wird damit zum Flusse. Nunmehr nimmt sie eine südöstliche Richtung an, empfängt von Süden her den Trierbach und windet sich nun in einem engen, tief eingeschnittenen Tale, wohl der malerischsten Felsenlandschaft der Eifel, weiter,

wo die Schichten fast senkrecht stehen und jähe Abstürze zum Flusse bilden. Bis Insul durchläuft sie mehrere Schleifen, wobei sie ihr Bett im Laufe der Zeit mehrfach verlegt hat, indem sie die die Schleifen bildenden Brücken durchbrach, so daß ein isolierter Bergkegel, die Burg, in dem Talkessel stehen blieb. Unterhalb Insul erweitert sich das Tal; hier mündet der Adenauer Bach ein, worauf sie einen nordwärts gerichteten Lauf einschlägt. Bei Kreuzberg fallen ihr der Sauerbach und der Vinkelbach zu, alsdann wendet sie sich gegen Osten und schlängelt sich bei Altenahr durch senkrecht aufgerichtete Felswände bis nach Walporzheim. Von da ab bildet der Fluß ein breites Tal, fließt an Ahrweiler, Neuenahr vorbei, wobei noch einige kleinere Bäche, der Leimersdorfer- und Herrbach aufgenommen werden, und mündet dann Linz gegenüber bei Kripp in den Rhein. Der Fluß besitzt eine Gesamtlänge von ca. 66 km mit einem Abfall (463 m Quelle, 65 m Mündung) von 398 m, während sein Niederschlagsgebiet 901,3 qkm umfaßt.

Sowohl der morphologische, als auch der geologische Aufbau spielt in den Wasserverhältnissen eines Geländes eine bedeutsame Rolle. Im vorliegenden Falle kommt vornehmlich der Umstand zur Geltung, daß die moorige und nicht gegliederte Hochfläche den Abfluß außerordentlich erschwert, während die steilen Schieferhänge der Roer und Urft im östlichen Teile des Venns denselben sehr begünstigen. Der auf dem Kambrium ruhende Moorboden, welcher sich von Sourbrodt bis etwa nach Lammersdorf in nordöstlicher Richtung in einer Länge von 21 km und einer mittleren Breite von 5 km erstreckt, wirkt ähnlich einem Schwamme; denn er hält zuerst alles empfangene Wasser fast vollständig zurück, bringt dann aber, wenn er sich einmal vollgesogen hat, alles weiterhin zufließende Wasser als Überschuß auch ebenso vollständig direkt wieder zum Abfluß, was für die Roer, Kall und namentlich die Weser plötzliche Anschwellungen zur Folge hat.

Niederschlagsverhältnisse. Die Bearbeitung der Niederschlagsverhältnisse, welche für die drei Flußgebiete Ahr, Erft und Roer, sowie die angrenzenden Gebiete erfolgte, bezieht sich auf den zehnjährigen Zeitraum 1893—1902. Hieraus ließ sich vor allem die Menge des atmosphärischen Wassers

für die einzelnen Niederschlagsgebiete ermitteln, zu welcher der Abfluß in gewissem Verhältnis steht; auf diese Frage aber näher einzugehen, reichte der zur Verfügung stehende Raum leider nicht aus.

Dieser Bearbeitung liegen die Beobachtungen von 99 Stationen zugrunde, von denen 22 den vollen zehnjährigen Zeitraum hindurch beobachtet hatten, während bei den übrigen der Vergleichbarkeit wegen die Reduktionsmethode angewendet werden mußte. Unter genauer Berücksichtigung der Geländeverhältnisse wurde dann eine sehr detaillierte Niederschlagskarte entworfen, wobei die Isohyeten — Linien gleicher Niederschlagshöhe — von 50 mm zu 50 mm gezogen werden konnten. Dadurch traten eine Menge von örtlichen Einzelheiten zutage, die bei den früheren Karten nicht erkennbar waren.

Die Abstufungen wurden durch entsprechende Farbentöne — gelb $\leqq$ 700 mm, > 700 mm blau — kenntlich gemacht. Zur besseren Veranschaulichung des Kartenbildes wurde auch die Südseite des Hohen Venns, sowie das Trockengebiet des Maifeldes noch mit hineingezogen; das holländische Grenzgebiet [1]) aber wurde, weil für die Kenntnis der Wasserverhältnisse der Roer notwendig, mit berücksichtigt. Die Abweichungen von der Hellmannschen Regenkarte und auch von der früheren des *Verfassers* sind größtenteils auf die genaue Würdigung der topographischen Einzelheiten zu rückzuführen. Die im Original 50 × 58 cm große Karte mußte leider auf das jetzige kleine Format gebracht werden, wodurch der Maßstab von 1 : 200000 auf 1 : 527000 zurückging.

Die Regenverhältnisse selbst sind dadurch besonders bemerkenswert, daß in der untersuchten Gegend ein sehr niederschlagsreiches Gebiet mit > 1200 mm und zwei große Trockengebiete mit < 600 mm jährlicher Regenhöhe vorhanden sind, die räumlich bis auf 23 km aneinander rücken.

Das *regenreichste* Gebiet, welches die höchste Erhebung des Hohen Venns bedeckt, ist das Quellgebiet der Roer; es wird von der Isohyete von 1350 mm umschlossen. Nach Süden

1) Unmittelbar bei Aachen befindet sich das in letzter Zeit in der Tagespresse so oft genannte „*Neutrale Gebiet*“ mit dem Hauptort Altenberg, das sich in Form eines Dreiecks keilförmig zwischen Belgien, Holland und Preußen einschiebt.

hin, wo das Gebirge steil abfällt, verringert sich die Regenhöhe um > 300 mm bis nach Malmedy, während in östlicher und nördlicher Richtung die gesamten höheren Erhebungen des Venns von der 1100 mm-Stufe eingenommen werden. Hier liegen noch mehrere Inseln, so vor allem der Mützenicher Kopf, das Nidrumer Eck, sowie der Höfener Wald, in welchen die Regenhöhe auf 1200 mm bez. 1250 mm ansteigt. Auch dem Losheimer Wald, in dem sich der sogenannte Weiße Stein erhebt, dürfte seiner größeren Erhebung (691 m) wegen gleichfalls eine größere Regenhöhe zukommen. In nordwestlicher Richtung zieht sich am Fuße des Venns die 900 mm-Isohyete hin, so daß also die gesamte Abdachung als sehr niederschlagsreich zu betrachten ist. Nach Osten hin treffen wir dagegen wiederholt auf einen sehr starken Abfall der Regenhöhe, so z. B. von der Hochfläche von Schmidt bis Abenden im Roertale einen solchen von > 300 mm. Ferner erweist sich das Tal der Olef als niederschlagsreicher wie die Hochfläche zwischen Zingsheim und Frohnrath. Auch die Randgebirge des Aachener Beckens, namentlich der isoliert aufsteigende Rücken des Aachener Waldes, empfangen, weil an der Luvseite gelegen, mehr Regen, so daß die Regenhöhe auf dem Kamme 1000 mm nahezu erreicht.

Das *eigentliche Trockengebiet* mit < 600 mm verläuft dem Roertale entlang bis nach Jülich, zieht sich sodann am Fuße des Villegebirges hin, um schließlich bis an den Rhein heranzutreten. Inmitten desselben geht bei Euskirchen die Regenhöhe bis auf 546 mm herunter. Ein zweites Trockengebiet liegt im Ahrtale, und erstreckt sich der topographischen Verhältnisse wegen bis Altenahr, steht sogar noch mit dem großen Trockengebiete an der Mosel einschließlich der östlichen Eifel in Zusammenhang. Bei Westum geht die jährliche Regenhöhe unter 550 mm herunter; ferner ließ sich noch um das Gebiet südlich vom Laacher See eine Isohyete von 550 mm einzeichnen.

Die *Ursache des Regenreichtums* der Westabdachung des Venns und seiner höchsten Erhebungen ist darauf zurückzuführen, daß die wasserdampfreichen westlichen Luftströmungen, nachdem sie das belgische Flachland überweht haben, hier, an der „*Luv*seite“ des Gebirges, zum erstenmal gezwungen

werden emporzusteigen; dabei werden sie unter ihren Sättigungspunkt abgekühlt und somit, namentlich in der kälteren Jahreszeit, zur Ausscheidung von Niederschlägen gezwungen. Sobald aber die Westwinde den Gebirgskamm überschritten haben, sinken sie an der „*Lee*seite" als trockene Luftströme herunter und bedingen dadurch den so krassen Abfall nach dem Roertal, sowie das Trockengebiet in dem Euskirchen-Jülicher Gelände. Auch die Föhnwirkungen[1]), welche die S—N lich streichende Eifel auf das Rheintal und die nördlichen Abdachungen ausübt, und die sich beispielsweise für das Aachener und Neuwieder Becken direkt nachweisen ließen, sind eine Folge hiervon. Der östliche Stock der Eifel liegt vollständig im Regenschatten der westlichen Höhenzüge des Hohen Venns und der angrenzenden Ardennen. Infolgedessen ist das Ahrgebirge durchaus nicht mehr regenreich zu nennen, und selbst die höchsten Erhebungen der Eifel, die Hohe Acht, dürften nicht einmal eine Regensumme von 900 mm erreichen. Aus demselben Grunde begegnen wir dort dem ausgedehnten Trockengebiete, welches bis weit in das Ahrtal hineinreicht.

Die Roer mit ihren Zuflüssen gehört, wie aus den früheren Ausführungen erhellt, in ihrem Oberlaufe dem niederschlagsreichsten Teile des linksrheinischen Schiefergebirges an, und tritt dann, kurz ehe sie ins Flachland kommt, in das Trockengebiet bis Jülich über; von da ab nimmt die Regenhöhe wieder stetig zu, so daß an der Mündung die 700 mm-Stufe nahezu erreicht wird.

Im Gegensatze zur Roer durchfließen Erft und Ahr fast in ihrem gesamten Laufe die großen Trockengebiete, und selbst ihre Quellen sind in regenarmen Gebieten gelegen.

Innerhalb dieser drei Flußgebiete trifft man in der Jahrsumme folgende Regenschwankungen an:

Flußgebiet	Maximum		Minimum		Schwankung
Roer	Botrange	1367 mm	Jülich	606 mm	761 mm
Erft	Zingsheim	737 mm	Euskirchen	546 mm	191 mm
Ahr	Dockweiler	736 mm	Westum	539 mm	197 mm

1) P. Polis, „Temperaturumkehr und Föhnwirkung im Hohen Venn". Meteorologische Zeitschrift 1900. — „Die klimatischen Verhältnisse der Rheinprovinz". Verhandl. des Deutschen Geographentages zu Köln 1903.

Nunmehr seien in nachstehendem die *Mittelwerte der gefallenen jährlichen Wassermengen* in cbm mitgeteilt. Dieselben sind in der Weise ermittelt worden, daß für jedes Niederschlagsgebiet die Größe der von den Isohyeten begrenzten Flächenstücke planimetrisch ausgemessen wurde.

Jährliche Wassermengen für Ahr, Erft und Roer in cbm.

Flußgebiet	Oberfläche in qkm	Gefallene Wassermenge in cbm
1. Ahr:		
Von den Quellen bis zum Ahbach	185,7	97 095 000
Gebiet des Ahbaches	91,9	65 870 000
Vom Ahbach bis zum Trierbach	9,1	5 912 500
Gebiet des Trierbaches	114,8	77 760 000
Vom Trierbach bis zum Adenauer Bach	109,0	71 790 000
Vom Adenauer Bach bis zum Fischelbach	286,2	184 227 500
Vom Fischelbach bis zur Mündung	154,6	91 668 700
Insgesamt	901,3	594 323 700
2. Erft:		
Von den Quellen bis zum Veihbach	145,8	94 058 800
Gebiet des Veihbaches	88,6	56 158 500
Vom Veihbach bis zum Schwistbach	66,2	37 754 700
Gebiet des Schwistbaches	266,1	161 865 000
Vom Schwistbach bis zum Rothbach	65,8	39 412 500
Gebiet des Rothbaches	258,3	157 007 500
Vom Rothbach bis zum Neffelbach	29,4	18 875 000
Gebiet des Neffelbaches	254,7	136 795 000
Vom Neffelbach bis zum Gyllbach	406,0	247 130 000
Vom Gyllbach bis zur Mündung	328,3	209 337 500
Insgesamt	1908,7	1157 884 000
3. Roer:		
Von den Quellen bis zum Schwalmbach	66,8	82 891 600
Gebiet des Schwalmbaches	81,1	69 412 000
Vom Schwalmbach bis zur Urft	118,6	76 480 000
Gebiet der Urft	375,4	324 125 000
Von der Urft bis zum Kallbach	87,4	70 300 000
Gebiet des Kallbaches	77,8	82 510 000
Vom Kallbach bis zum Indefluß	183,8	132 840 000
Gebiet des Indeflusses	352,2	311 932 500
Vom Indefluß b. z. Mündung d. alten Wurm	286,4	175 237 500
Gebiet des Wurmbaches	456,1	322 215 000
Von der Wurm bis zur Mündung	233,2	146 877 500
Insgesamt	2298,8	1794 821 000

Der große Regen- und damit Wasserreichtum im Oberlaufe der Roer ermöglicht es, Talsperren auszuführen. Selbst die Urft bietet noch vollen Erfolg für die Einrichtung von Sammelbecken; denn erfahrungsgemäß gehen 400—450 mm von der jährlichen Regenmenge durch Verdunsten, Einsickern etc. verloren, so daß immerhin noch 350—400 mm für den Abfluß übrig bleiben. Zudem besitzt die Urft ein außerordentlich großes Niederschlagsgebiet von 375 qkm, so daß der Wasserzufluß auch bei geringer Regenhöhe ein noch großer ist. Die übrigen eingangs erwähnten Talsperren liegen in weit niederschlagsreicheren Gegenden, so daß auch trotz der Kleinheit ihres Niederschlagsgebietes Staubecken noch erfolgreich angelegt werden können. Die erste Talsperre der dortigen Gegend wurde 1878 auf belgischem Boden im Tale der Gileppe errichtet; sie dient bei einem Inhalte von 12000000 cbm zur Wasserversorgung der Stadt Verviers, und gehört der 1050 mm-Niederschlagsstufe an. In Bälde wird eine weitere Talsperre zwecks Wasserversorgung von Eupen an der Weser in Angriff genommen, deren Niederschlagsgebiet gleichfalls > 1000 mm aufweist. Ahr und Erft jedoch eignen sich für Sammelbecken nicht.

Derartige Sperrbauten spielen in volkswirtschaftlicher Hinsicht eine ganz hervorragende Rolle, indem sie nicht allein, wie die Gileppe- und Wesertalsperre, zur Trinkwasserlieferung dienen können, sondern auch eine direkte Ausnutzung der im Wasser schlummernden Energie zu industriellen Zwecken ermöglichen. Sie gestatten die durch das starke Gefälle der Venn- und Eifelflüsse gebotene Wasserkraft anzusammeln und zu billigem Preise in elektrische Energie umzusetzen; dabei haben die hervorragenden Fortschritte der Neuzeit auf elektrotechnischem Gebiete die Möglichkeit geschaffen, die elektrische Kraft auf sehr weite Entfernungen hin ohne nennenswerte Verluste fortzuleiten. Hierdurch wird der Wasserreichtum des Geländes zu einer Erwerbsquelle ersten Ranges; denn die Ausnutzung der Wasserkräfte kommt den beteiligten Landkreisen, welche sich zu einer Gesellschaft zusammen geschlossen haben, direkt zugute.

Auch auf die Bebauungsart und Fruchtbarkeit des Bodens üben die Niederschläge einen bestimmenden Einfluß aus. Die

Hochfläche, welche ja den meisten Regen empfängt, ist von weiten Moor- und Torfstrecken eingenommen, und erweist sich daher als höchst unfruchtbar. In der Winterszeit setzen sich die Niederschlagsmengen meist in großen Schneemassen ab, was in Verbindung mit den schweren Weststürmen die eigentümliche Bauart der Venndörfer bedingt. Die offene Front der Häuser liegt nach Osten oder Südosten, während auf der Westseite das Dach bis fast zur Erde herabreicht; zudem sind Haus und Hof mit einer dichten und hohen lebenden Schutzhecke umgeben, und je reicher der Bauer, desto höher und größer die Hecke. Der westliche Hang hat ausgedehnte Wiesenflächen, deren Üppigkeit durch den Regenreichtum sehr gefördert wird; infolgedessen trifft man ausgedehnte Viehzucht im sogenannten „Butterländchen“ an der belgisch-holländischen Grenze. Sowie man aber unter die 700 mm-Regenstufe heruntergeht, tritt die Viehzucht gegen den Ackerbau zurück, so daß im Jülich-Dürener Gelände namentlich Rüben-, Kartoffel-, Gemüse- und Obstbau vorherrscht; letzteren, vor allem aber Kirschen- und Pflaumenzucht, finden wir selbst in den tiefer eingeschnittenen Roertälern zwischen Einruhr und Heimbach. Die Weintraube gedeiht schon an den Buntsandsteinhängen der Nideggener Gegend, während im Trockengebiete an der Ahr infolge der reichlichen Besonnung die Rotweintraube zur Ausreife gelangt.

Die vorliegende Untersuchung wurde im *Meteorologischen Observatorium Aachen* ausgeführt, welches sich die Aufschließung der klimatischen Verhältnisse der Rheinprovinz besonders zur Aufgabe gemacht hat; außer dem *Verfasser* beteiligte sich hieran noch der erste Assistent Hr. A. Sieberg.

Aachen, Meteorolog. Observatorium, September 1903.

(Eingegangen 30. September 1903.)

98. Magnetische Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen unter atmosphärischem Drucke. Messungen mit Stickoxydul.

Von **L. H. Siertsema** in Leiden.

Mitteilung Nr. 90 aus dem physikalischen Institut zu Leiden.

Hierzu Taf. II, Fig. 1, 2, 3.

Durch viele theoretische und experimentelle Untersuchungen hat in den letzten Jahren die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes an Bedeutung gewonnen. Die Elektronentheorie gibt eine Erklärung dieser durch Faraday entdeckten Erscheinung, durch welche es sogar möglich ist, unter einigen vereinfachenden Annahmen, aus der magnetischen Drehung und der gewöhnlichen Dispersion einen angenäherten Wert für das Verhältnis e/m der elektrischen Ladung und Masse der Elektronen zu finden.[1])

Ein auch in theoretischer Hinsicht wichtiger Punkt ist die Frage, wie die Drehung sich mit dem Druck und der Temperatur des Mediums ändert. Insbesondere wird die Änderung bei Übergang zu einem anderen Aggregatzustande dabei von Interesse sein. Es hat dieses mich dazu geführt, meinen Untersuchungen über die magnetische Drehungsdispersion in Gasen unter hohem Druck[2]) eine solche über verflüssigte Gase folgen zu lassen. Bei den vielen Hilfsmitteln des hiesigen Instituts für eine derartige Untersuchung war eine Fortsetzung in dieser Richtung auch ohne dem angewiesen.

Wenn auch der verflüssigte Sauerstoff wegen seiner magnetischen Eigenschaften und der abweichenden Drehungsdispersion für diese Untersuchung vielversprechend war, ist mit anderen leichter zu verflüssigenden Gasen, CH_3Cl und N_2O, angefangen, bei welchen es leichter ist, die eigentümlichen

1) L. H. Siertsema, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 82. 1902.

2) L. H. Siertsema, Comm. Phys. Lab. Leiden Suppl. 1; Arch. Néerl. (2) 2. p. 291. 1899.

Schwierigkeiten dieser Untersuchung zu beseitigen. Auch werden bei diesen Messungen wegen des Fehlens der Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum die Dispersionskurven einfacher sein und dadurch vielleicht einen besseren theoretischen Anhaltspunkt bieten als die mit verflüssigtem Sauerstoff, in dessen Spektrum einige breite Absorptionsbanden auftreten.[1]) Die Untersuchung mit CH_3Cl ist bereits veröffentlicht.[2]) Es soll hier über die mit N_2O berichtet werden.

Der Apparat, mit welchem die Messungen ausgeführt sind, ist derselbe, der auch für die mit CH_3Cl gedient hat. Er ist in Fig. 1 und 2 abgebildet; eine Vergleichung mit dem früher abgebildeten Apparat wird einige Verbesserungen anzeigen.

Beschreibung des Apparates.

D Versuchsrohr aus Glas, welches durch die Leitung *H* mit verflüssigtem Gas gefüllt wird und durch planparallele, mit Fischleim aufgekittete Glasplatten D_3 verschlossen ist.

A doppelwandiges Schutzrohr aus Messing, welches durch die Leitung A_1 mit flüssigem Stickoxydul gefüllt wird. Der Dampf kann durch die Leitung *K* entweichen.

F Schwimmer zur Beobachtung der Füllung des Schutzrohres.

J Leitung für den aus dem Versuchsrohr entweichenden Dampf.

L Ringe aus Messing, die mit Siegellack auf dem Versuchsrohr angekittet sind und welche in Verbindung mit Gummiringen den Dampfraum des Versuchsrohrs abschließen.

D_1 Messingplatten, welche durch Ringe D_2 gegen die Glasplatten D_3 gedrückt werden, damit diese noch besser auf dem Versuchsrohr haften.

C Nicol, drehbar in Messingröhren, welche durch Ringe, die gegen die Wand des Schutzrohrs federnd andrücken, festgehalten werden.

N Hartgummischeiben mit Gummidichtung *O* und 6 Zugstangen N_1 dienen zum Abschließen des ganzen Schutzrohrs. Nur die Enden der Zugstangen sind in der Abbildung sichtbar.

Vor dem Verschließen des Schutzrohrs stellt man den Nicol auf Dunkel ein und dreht dann einen der Nicole durch einen daran befestigten Messingdraht um den Winkel, der bei den Beobachtungen als Drehungswinkel benutzt werden soll.

M Röhrchen durch die Wand der Scheiben *N*, durch Gummischläuche verbunden mit *U*-Röhrchen, welche NaOH enthalten. Durch diese wird der Zutritt von trockner Luft in den abgekühlten Räumen um den Nicol *C* ermöglicht.

1) Vgl. F. Harms, Physik. Zeitschr. **4.** p. 158. 1902.; A. Schmauss, Münch. Sitzungsber. **32.** p. 327. 1902.

2) L. H. Siertsema, Comm. Lab. Leiden Nr. 57. 1900 u. Nr. 80. 1902.

B Glasplatten in den Scheiben *N*, mit Gummidichtung, aufgeschlossen durch die Hartgummiringe *P*.

Q Glasplatten, die mit Gummidichtung und mit Hartgummihülsen *R* einen Raum abschließen, in welchen sich eine kleine Schale *V* mit P_2O_5 befindet.

U Röhre aus Hartgummi und Glas, in welcher einige Stücke NaOH angebracht sind und die durch die Glasplatten *T* mit Hartgummihülsen geschlossen sind.

U_1 Ansatzröhren, verbunden mit U-Röhrchen mit NaOH, zu dem gleichen Zwecke wie *M*.

Der Apparat, wie Fig. 1, wird mit allen abzukühlenden Teilen (*F*, *K*, *J*) gut in Wolle verpackt und, mit einigen verschlossenen Papierhüllen versehen, in der Achse der Drahtspule *G* (Fig. 2) aufgestellt.

D Wasserschirm, *A* Kollimator, *C* Bogenlampe, *B* Quecksilberbogenlampe nach Arons-Lummer, *P* Prisma, *Q* Fernrohr.

Die wichtigsten Änderungen, die nach der Untersuchung mit CH_3Cl angebracht sind, betreffen:

1. Die Verlängerung des äußeren Raumes *U* an beiden Seiten mit Glasröhren, um Wasserniederschlag an den Glasplatten *T* durch die kalten Teile *J* und *K* zu verhindern.

2. Die Änderung des Rohres A_1, welche früher unten, jetzt oben angebracht ist, wodurch eine regelmäßigere Wirkung erzielt wird.

3. Die Vergrößerung der Drahtspule *G*, welche früher 1107 Windungen hatte, aber während der jetzigen Untersuchung zu 1644 Windungen vergrößert ist.

4. Die polarisierenden Prismen. Anfangs wurden solche mit Kanadabalsam oder mit Leinöl gekittet, benutzt. Diese wurden aber immer nach kurzer Zeit unbrauchbar, da die Kittschicht bei der starken Abkühlung blättrig und daher undurchsichtig wurde. Die Prismen sind daher verwechselt mit Foucaultschen Luftprismen, welche sich gut bewährten. Es stand die Luftschicht durch eine kleine Öffnung mit dem äußeren Raum in Verbindung.

Die Stromstärke wurde wie früher mit einem d'Arsonval-Galvanometer in einer Abzweigung des Hauptstroms gemessen. Die Ablesungen des Galvanometers wurden der Stromstärke proportional gefunden.

Die Füllung mit flüssigem N_2O geschah durch eine einfache, an den Leitungen *H* oder A_1 verbundene Hebervorrichtung aus Vakuumgefäßen, die im kryogenen Laboratorium gefüllt wurden.[1]) Der besonders im Anfang sich bildende Dampf fand einen Ausweg durch die Röhre *K* oder *J*, welche mit einer Leitung verbunden waren, die den Dampf nach dem

1) Vgl. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden. Nr. 87. 1904.

kryogenen Laboratorium zurückführte, wo er wieder komprimiert wurde. Die Höhe der Flüssigkeit in dem Schutzrohr wird durch den Schwimmer F angezeigt, in dem Versuchsrohr ist die Füllung durch direkte Beobachtung zu verfolgen. Es zeigte sich, daß wenn zuerst das Schutzrohr gefüllt wurde und dieses mit den inneren Teilen also auf niedrige Temperatur gebracht war, die Füllung des Versuchsrohrs fast ohne Dampfbildung stattfand.

Nach der Füllung wurde einige Zeit gewartet, bis Temperaturgleichgewicht eingetreten war, und dann wurde mit den Beobachtungen angefangen. Zuerst wurden mit Sonnenlicht, oder, wenn dieses versagte, mit der Quecksilberbogenlampe einige Punkte im Spektrum zur Kalibrierung eingestellt und dann mit Sonnen- oder Bogenlicht das schwarze Band im Spektrum durch eine geeignete Wahl der Stromstärke in der gewünschten Lage im Spektrum eingestellt. Sogleich nach dieser Einstellung wurde das Galvanometer abgelesen, der Strom geöffnet und die Lage des Fernrohrs abgelesen. Nach drei solchen Einstellungen wurde zu einer anderen Stelle im Spektrum übergegangen. Dann und wann, und jedenfalls am Ende jeder Messungsreihe, wurden die Ablesungen zur Kalibrierung des Spektrums wiederholt.

Es zeigte sich oft eine Störung dadurch, daß trotz aller Vorsorge Eisanschlag auf den inneren Glasplatten entstand, welche das Fortsetzen der Beobachtungen verhinderte.

Da der Drehungswinkel konstant ist, wird die Stromstärke, welche ausreicht, um das schwarze Band auf einer bestimmten Wellenlänge einzustellen, umgekehrt proportional mit der Drehungskonstante bei dieser Wellenlänge sein. Diese Konstante ist also proportional zu $1/a$, wenn a den Galvanometerausschlag vorstellt.

Die Messungen umfassen die folgenden Reihen. Die drei zusammengehörigen Ablesungen sind dabei zu Mittelwerten vereinigt. Bei jeder Messungsreihe ist angegeben der Winkel α, auf welchen die Hauptschnitte der polarisierenden Prismen eingestellt waren, und zur Orientierung die größte und kleinste Stromstärke i. Bei der ersten Messungsreihe hatte die Drahtspule 1107, bei den späteren 1644 Windungen.

I.

$\alpha = 5^0$

$i = 50$—70 Amp.

λ	$\frac{1}{a} \cdot 10^5$
528	420
566	361
579	344
617	299
[589	332]

II.

$\alpha = 6{,}5^0$

$i = 40$—80 Amp.

λ	$\frac{1}{a} \cdot 10^5$
458	555
482	504
483	502
498	463
516	440
522	429
560	376
607	316
614	306
[589	338]

III.

$\alpha = 6{,}5^0$

$i = 35$—70 Amp.

λ	$\frac{1}{a} \cdot 10^5$
459	575
478	524
492	499
523	438
543	407
575	362
622	309
[589	344]

IV.

$\alpha = 6{,}5^0$

$i = 40$—70 Amp.

λ	$\frac{1}{a} \cdot 10^5$
487	508
502	488
524	448
549	410
570	376
581	362
589	352
595	341
605	331
608	329
632	301
[589	351]

V.

$\alpha = 6{,}5^0$

$i = 45$—65 Amp.

λ	$\frac{1}{a} \cdot 10^5$
527	431
564	378
599	336
642	289
[589	347]

VI.

$\alpha = 9^0$

$i = 55$—70 Amp.

λ	$\frac{1}{a} \cdot 10^5$
498	431
538	375
573	326

Diese Reihen lassen sich wegen kleiner Änderungen in der Aufstellung und Empfindlichkeit der Apparate nicht ohne weiteres zu einer Reihe vereinigen. Es ist darum für jede der Reihen I bis V graphisch der Wert von $1/a$ für $\lambda = 589$ festgestellt, welche am Ende jeder Reihe beigefügt ist. Mittels dieser Werte ist das Verhältnis $\varrho / \varrho_{\mathrm{Na}}$ der Drehungskonstante für die Wellenlänge λ zu den für $\lambda = 589$ berechnet, und diese Größen in einer Kurve dargestellt, welche in Fig. 4 verkleinert abgebildet ist. In dieser Kurve sind auch die Werte aus der Reihe VI aufgenommen, bei welcher man den Wert

für $\lambda = 573$ aus der Kurve entnommen und daraus die für die beiden anderen Wellenlängen berechnet hat.

In den folgenden Tabellen sind diese Größen angegeben mit den Werten, welche aus der Kurve abzulesen sind.

	λ	ϱ / ϱ_{Na}	Kurve
I.	528	1,266	1,247
	566	1,087	1,087
	579	1,035	1,036
	617	0,902	0,903
II.	458	1,644	1,670
	482	1,490	1,491
	483	1,487	1,485
	498	1,370	1,397
	516	1,301	1,303
	522	1,270	1,275
	560	1,112	1,111
	607	0,935	0,936
	614	0,905	0,912
III.	459	1,671	1,661
	478	1,522	1,517
	492	1,450	1,431
	523	1,272	1,270
	543	1.182	1,182
	575	1,051	1,051
	622	0,899	0,887

	λ	ϱ / ϱ_{Na}	Kurve
IV.	487	1,446	1,460
	502	1,390	1,375
	524	1,278	1,265
	549	1,168	1,157
	570	1,071	1,071
	581	1,032	1,028
	589	1,008	1,000
	595	0,972	0,978
	605	0,942	0,942
	608	0,937	0,932
	632	0,857	0,858
V.	527	1,242	1,252
	564	1,090	1,095
	599	0,967	0,964
	642	0,832	0,831
VI.	498	1,401	1,397
	538	1,218	1.203

Der Wert der Drehungskonstante für $\lambda = 589$ ist bestimmt worden durch Vergleichung mit Wasser. Es wurde nach den Beobachtungen der Reihe V, ohne etwas am Apparat zu ändern, die Versuchsröhre mit Wasser gefüllt und sodann wurden einige Einstellungen des schwarzen Bandes ausgeführt. Aus diesen wurde mittels früherer Messungen der Drehungsdispersion des Wassers[1]) berechnet $\varrho_{N_2O} / \varrho_{H_2O} = 0{,}425$ für $\lambda = 589$, und weiter mit $\varrho_{H_2O} = 0',01303$ gefunden

$$\varrho_{N_2O} = 0',00554 \text{ für } \lambda = 589.$$

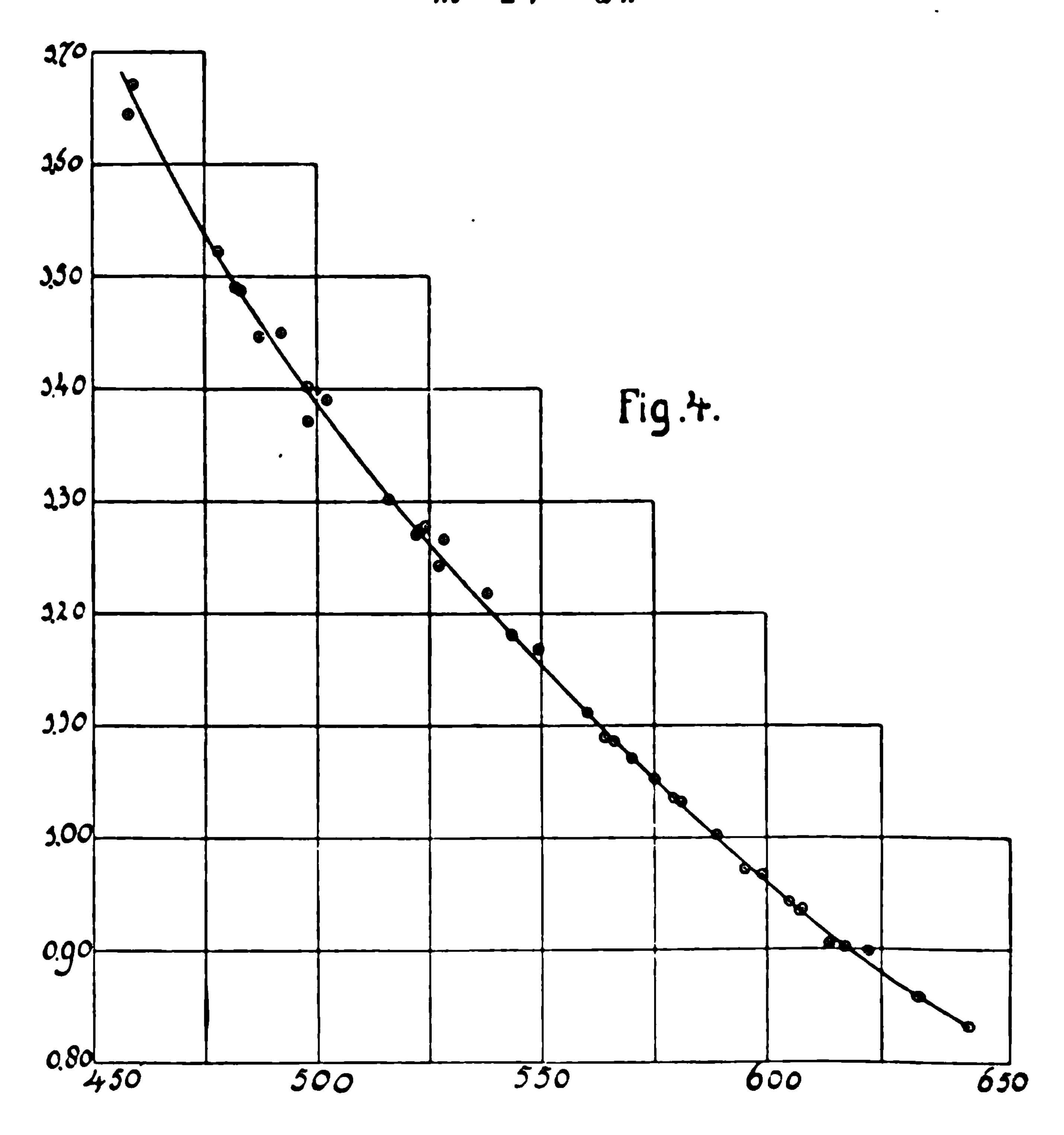
Für das molekulare Drehungsvermögen, das nach der Definition von Perkin für Stickoxydulgas 0,616 betrug[2]), finden wir hier 0,94, also einen ganz verschiedenen Wert.

1) L. H. Siertsema, Comm. Phys. Lab. Leiden. Nr. 73. 1901.

2) L. H. Siertsema, Comm. Phys. Lab. Leiden. Suppl. 1. p. 87.

Aus der Theorie, welche die magnetische Drehung auf eine Verschiebung der Dispersionskurve für Zirkularstrahlen im Magnetfelde zurückführt, wird unter einigen vereinfachenden Annahmen gefunden:

$$\varrho = \frac{e}{m} \cdot \frac{\lambda}{2V} \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$



wo n den Brechungsindex bei der Wellenlänge λ, V die Lichtgeschwindigkeit und e/m das Verhältnis der Ladung und der Masse der Elektronen vorstellt.[1]) Es wird sich lohnen zu untersuchen, was diese Beziehung für den Übergang vom dampfförmigen bis zum flüssigen Zustande für uns neues bietet. Man würde dabei die Konstanz von

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{\lambda} \varrho \frac{\partial \lambda}{\partial n}$$

1) L. H. Siertsema, Comm. Phys. Lab. Leiden. Nr. 82.

voraussetzen und dann die Gültigkeit der daraus folgenden Beziehung

$$\frac{\varrho_g}{\varrho_{fl}} = \frac{(d n / d \lambda)_{fl}}{(d n / d \lambda)_g}$$

untersuchen können. In unserem Falle fehlen aber dazu, wenigstens für den flüssigen Zustand, die benötigten Dispersionsbestimmungen.

Wenn man den von Lorentz[1]) abgeleiteten Wert

$$n^2 = 1 + \frac{4 \pi V q}{1 - \frac{4 \pi^2 q m}{N e^2 V \vartheta^2}},$$

wo ϑ die Schwingungszeit des Lichtes, N die Zahl der Moleküle pro Volumeinheit, und q eine von ϑ unabhängige Größe vorstellt, in den obigen Ausdruck für ϱ einführt, findet man

$$\varrho = \frac{\pi}{N e V \lambda^2} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n},$$

wie auch Lorentz unmittelbar aus seiner Theorie ableitet.[2]) Man kann jetzt annehmen, daß Ne sich proportional zur Dichte d ändert, und findet also

$$\frac{\varrho_g}{\varrho_{fl}} = \frac{(n^2_g - 1)^2}{(n^2_{fl} - 1)^2} \cdot \frac{n_{fl}}{n_g} \cdot \frac{d_{fl}}{d_g}.$$

Die Vergleichung dieser Beziehung läßt sich für $\lambda = 589$ durchführen. Die Werte n_g und n_{fl} erhält man durch Annahme der Konstanz des spezifischen Brechungsvermögens $(n^2 - 1) / (n^2 + 2) d$, welche auch aus der Lorentzschen Theorie folgt und durch die Beobachtungen bestätigt wird. Bleekrode[3]) fand für flüssiges N_2O bei 16° in Berührung mit seinem Dampf $n_{fl} = 1{,}193$. Aus den Messungen von Cailletet und Mathias[4]) findet man für 16° $d_{fl} = 0{,}785$, also

$$(n^2_{fl} - 1) / (n^2_{fl} + 2) d_{fl} = 0{,}1575.$$

Für die Dichte des flüssigen N_2O bei atmosphärischem Druck fand Natterer[5]) 1,15 und man berechnet aus dem oben ge-

1) H. A. Lorentz, Théorie électrom. de Maxwell etc., p. 134; Arch. Néerl. (1) 25. p. 496.

2) H. A. Lorentz, Versl. Ak. van Wet. p. 97. 1897/98.

3) L. Bleekrode. Proc. Roy. Soc. p. 339. 1884.

4) L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de Phys. (2) 5. p. 557.

5) J. Natterer, Pogg. Ann. 62. p. 134. 1844.

nannten Wert des spezifischen Brechungsvermögens für den zugehörigen Brechungsindex

$$n^2_{fl} - 1 = 0{,}6634, \qquad n_{fl} = 1{,}2897.$$

Für gasförmiges N_2O bei 30 Atm. und $10{,}9^0$ ist gefunden $\varrho_g = 0{,}000241'$.[1]) Aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände findet man für diesen Fall $d_g = 0{,}07784$ und der Brechungsindex läßt sich aus dem spezifischen Brechungsvermögen berechnen. Wenn man von den Werten

$$n = 1{,}0005152 \quad \text{und} \quad d = 1{,}614 \times 0{,}001\,293$$

für 1 Atm. und 0^0 nach Mascart[2]) und Dalton[3]) ausgeht, findet man

$$\frac{n^2_g - 1}{n^2_g + 2} \cdot \frac{1}{d_g} = 0{,}1645\,^{4})$$

und daraus berechnet man

$$n^2_g - 1 = 0{,}03886, \qquad n_g = 1{,}01914.$$

Mit diesen Werten wird

$$\frac{\varrho_g}{\varrho_{fl}} = \frac{(n^2_g - 1)^2}{(n^2_{fl} - 1)^2} \cdot \frac{n_{fl}}{n_g} \cdot \frac{d_{fl}}{d_g} = 0{,}06415.$$

Die Messungen ergaben

$$\frac{\varrho_g}{\varrho_{fl}} = \frac{0{,}000\,241}{0{,}00554} = 0{,}0435.$$

Der Unterschied zwischen diesen Werten würde auf eine Veränderlichkeit des Verhältnisses e/m hindeuten. Wenn wir m als elektromagnetische Masse betrachten, welche von dem Bewegungszustande des Elektrons abhängen kann, würde dieses möglich sein durch eine Änderung dieses Zustandes mit der Temperatur. Indessen muß man beachten, daß bei der Ableitung der oben benutzten Beziehung viele vereinfachende Annahmen gemacht worden sind. Insbesondere wird die Voraussetzung eines einzigen Absorptionsbandes wohl nicht zutreffen.

1) L. H. Siertsema, Comm. Phys. Lab. Leiden. Suppl. **1.** p. 86; Arch. Néerl. (2) **2.** p. 376.

2) E. Mascart, Ann. Ec. norm. (2) **6.** p. 9.

3) J. Dalton, vgl. Tab. von Landolt u. Börnstein.

4) Die Konstanz des spezifischen Brechungsvermögens beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand wird hier besser bestätigt als bei Bleekrode (l. c.), welcher ältere Werte für d_{fl} benutzt.

(Eingegangen 30. September 1903.)

99. Über Verdichtung der Gase an der Wand der Gefäße.

Von G. Melander in Helsingfors.

Aus früheren Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken[1]) habe ich geschlossen, daß das Gesetz, nach welchem der wahre Ausdehnungskoeffizient der Gase mit dem Drucke konstant abnimmt, nicht exakt ist. Es schien mir, als ob dieser Ausdehnungskoeffizient ein Minimum hätte, welches für verschiedene Gase einem verschiedenen Drucke entspricht.

Bei der Besprechung dieser Untersuchungen hat Prof. Wüllner[2]) bemerkt, daß die von mir beobachtete Vergrößerung des Ausdehnungskoeffizienten bei niedrigen Drucken vielleicht nur eine scheinbare sei, und daß sie die Folge der Ablösung von an der Wand der Gefäße verdichtetem Gase darstelle, um so mehr da ich angebe, daß bei meiner Versuchsanordnung ein zweistündiges Erwärmen erforderlich war, um einen konstanten Zustand zu erhalten.

Wie Wüllner auch angibt, sind nicht diese Beobachtungen allein, sondern auch die Beobachtungen von Mendelejew und anderen, nach denen bei abnehmendem Drucke das Produkt pv wieder abnimmt, wenn man unter den Druck einer Atmosphäre hinabgeht, unvereinbar mit der von van der Waals gegebenen Zustandsgleichung und mit den Anschauungen der kinetischen Gastheorie.

Diese Unvereinbarkeit hängt zwar von der Annahme der Unveränderlichkeit der Moleküle ab. Gibt man aber zu, daß die Moleküle sich verändern können, so sind sowohl die Abnahme des Produktes pv bei abnehmendem Drucke, wie meine Beobach-

1) G. Melander, Wied. Ann. 47. p. 135. 1892; De la dilatation des gaz. Helsingfors 1899; Etudes sur la dilatation de l'hydrogène. Acta Soc. Scient. Fenn. 19. No. 7. 1891; Etudes sur la dilatation de l'oxygène. Acta Soc. Scient. Fenn. 20. No. 9. 1894.

2) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 2. p. 130. 1896.

tungen über die Ausdehnung der Gase erklärlich. Ich will zwar den Resultaten meiner Beobachtungen keinen entscheidenden Wert beimessen, doch scheint mir diese Bemerkung nicht allein in bezug auf Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken berechtigt.

Die Verdichtung der Gase an der Wand des dieselben einschließenden Gefäßes kann ja bei allen Studien über die Gase einen Einfluß haben. Die Größe dieses Einflusses ist jedoch durch die wenigen bis jetzt ausgeführten Versuche keineswegs festgestellt worden und bei allen Untersuchungen über die Zustandsgleichung der Gase ist der Einfluß der Verdichtung der Gase an der Wand des Gefäßes bis jetzt ganz vernachlässigt worden.

Die Verdichtung der Gase an der Wand des Gefäßes kann in der Tat durch verschiedene Methoden bestimmt werden. Die Wirkungen der Verdichtung sind von der Größenordnung der Oberfläche des das Gas einschließenden Gefäßes, andere Veränderungen, wie z. B. die Ausdehnung, sind von der Größenordnung des Volumens. Durch eine zweckmäßige Anordnung muß man also bei Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase gleichzeitig die Größe der Verdichtung bestimmen können. Je räumlich ausgedehnter man das Gefäß wählt, um so mehr treten im allgemeinen die Wirkungen der Verdichtung zurück gegen die Größe der Ausdehnung des Gases. Braucht man also nacheinander verschieden große, aber übrigens ganz ähnliche Gasbehälter, deren Volumen und innere Oberfläche bekannt sind, so kann der Einfluß der Verdichtung berechnet werden. Durch Variation der Form des Gefäßes erhielte man noch eine Kontrolle der Berechnungen.

Wenn es aber gilt, hauptsächlich nachzusehen, wie die Verdichtung verschiedener Gase sich mit dem Drucke verändert, so empfiehlt sich eine andere Methode.

Anstatt eines einzigen Gasbehälters, der wechselweise auf 0° und 100° C. gebracht werden kann, verbindet man das Manometer gleichzeitig mit zwei ganz ähnlichen Gasbehältern, bei denen aber die inneren Oberflächen verschieden sind.

Der Apparat, den ich für diese Versuche konstruiert habe, besteht aus drei Hauptteilen: dem Siedeapparat, dem Vergleicher und dem Kompressor.

Der Siedeapparat besteht aus zwei voneinander ganz unabhängigen Behältern aus Weißblech, die dem von Regnault angewandten ähnlich sind. Der obere Teil jedes Behälters ist also ein Dampfzylinder mit doppelten Wänden, der oben geschlossen und in zwei Hälften horizontal zerschnitten ist. Die obere Hälfte bildet den Deckel des Zylinders. Der Boden der inneren Teile der Dampfzylinder besteht aus messingenen Drahtnetzen, welche das zur Erzeugung einer Temperatur von 0° angewandte Eis hindern, in den unteren Teil der Siedeapparate zu fallen. Bei der Temperatur von 100° dringt der in diesen Behältern sich entwickelnde Dampf in die Dampfzylinder hinein und durchläuft in seiner ganzen Länge die Zwischenräume zwischen den beiden Wänden der Zylinder. In die beiden Zylinder sind Glasballons eingeführt. Diese zwei Ballons sind fast ganz gleich groß und gleichzeitig geblasen, aber der eine Ballon ist inwendig ganz matt mit Fluornatriumlösung geätzt. Der andere Ballon dagegen ist glatt gelassen. Die beiden Ballons sind außerhalb des Siedeapparates untereinander durch Kapillarröhren verbunden und stehen mit dem einen Seitenaste des Y-förmigen Vergleichers in Verbindung.

Der zweite Seitenast des Vergleichers ist an den Kompressor angeschlossen. Der vertikal abwärts führende Teil des Vergleichers führt mit Schlauchverbindung zu einem Quecksilberbehälter. In jedem der beiden Seitenäste des Vergleichers befindet sich eine feine Glasspitze. Diese beiden Spitzen sind in gleicher Höhe eingestellt.

Der Kompressor besteht aus einem Glasballon, der unten an eine geteilte Glasröhre angeschlossen ist. Der untere Teil dieser Röhre steht einerseits durch einen Kautschukschlauch mit einem Quecksilberbehälter, andererseits mit der Trockenkugel der Quecksilberluftpumpe in Verbindung.

Der Glasballon wird durch schmelzendes Eis auf konstanter Temperatur gehalten. Die Temperaturen der übrigen Teile wurden aus Thermometer- und Barometerbeobachtungen berechnet.

Vom Siedeapparat bis zur Luftpumpe sind alle Glasteile aneinander geschmolzen.

Wenn nun z. B. der geätzte Ballon auf 0° und der ungeätzte auf Siedetemperatur gebracht sind, so stellt man die Quecksilberkuppen in dem Vergleicher auf die beiden Glasspitzen ein. Dies kann man durch Volumenveränderung in dem Kompressor zuwege bringen. Wenn nun der geätzte Ballon auf Siedetemperatur und der ungeätzte auf 0° gebracht werden, muß die Einstellung des Quecksilbers im Kompressor unverändert bleiben — vorausgesetzt, daß keine Veränderungen der Temperatur, der Barometerhöhe oder der Kondensationserscheinungen vorgekommen sind. Da man die Wirkungen der Temperatur- und Barometerhöhenveränderungen bei Kenntnis der Volumina leicht berechnen kann, so kann der Einfluß der Kondensation auch bestimmt werden. Die Ausdehnungs- und Kompressionskoeffizienten des Glases sind vorher bestimmt.

Die bis jetzt gemachten Versuche schienen wirklich einen kleinen Einfluß der Verdichtung der Luft an den Wänden des Gefäßes zu zeigen. Wenn der geätzte Ballon auf Siedetemperatur gebracht wird, so beobachtet man nämlich eine sehr kleine, aber stetig wiederkommende Vermehrung des Druckes, die durch Volumen- oder Temperaturveränderungen nicht erklärlich scheint.

Fortgesetzte Beobachtungen werden zeigen, wie dieser Einfluß sich mit dem Drucke verändert.

Helsingfors, 27. September 1903.

(Eingegangen 1. Oktober 1903.)

100. Einige Versuche über das Elektrodenpotential von Entladungsröhren.

Von **Otto Berg** in Greifswald.

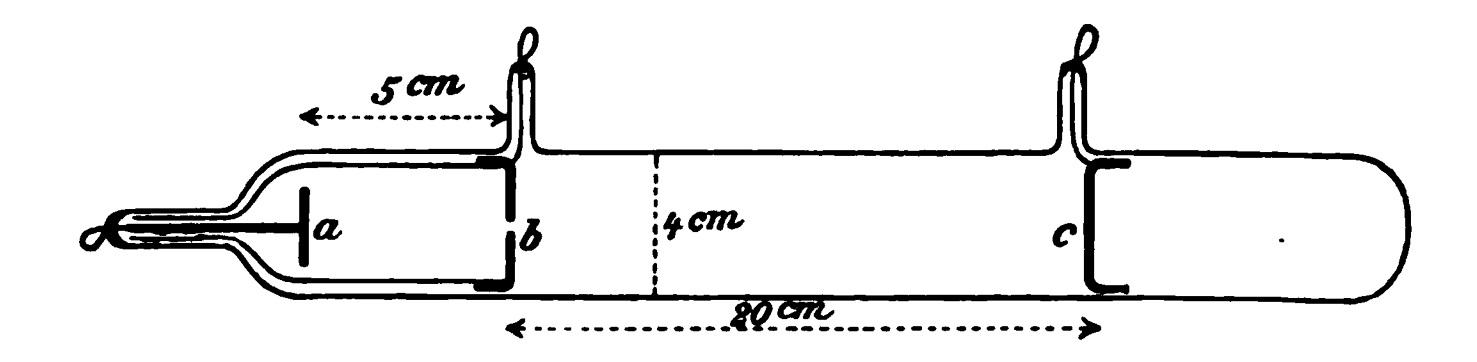
In einem Stromkreise, der aus Leitern erster und zweiter Klasse besteht, bleibt der stationäre Zustand der Stromverteilung ungeändert, wenn man einen Punkt der Leitung mit der Erde verbindet. Das scheint nicht mehr zu gelten, wenn der Stromkreis eine Geißlersche Röhre enthält. Einige Beobachtungen derart sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Die Versuche wurden an einer Entladungsröhre angestellt, die in der Figur p. 794 skizziert ist: *a, b, c* sind Aluminiumelektroden; *b* hat die Form eines runden Diaphragmas. Das Rohr war dauernd mit einer kleinen Töplerschen Pumpe in Verbindung. Der Strom einer vierplattigen Töplerschen Influenzmaschine zirkulierte zwischen *a* und *b*; die Elektrode *c* hatte ursprünglich zu Versuchen anderer Art gedient. Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden *a* und *b* wurde mit einem Braunschen Elektrometer gemessen. Es kamen drei Instrumente in Verwendung; Nr. 1 für 0—1500 Volt (1 Sktl. = 100 Volt); Nr. 2 für 0—3000 Volt (1 Sktl. = 100 Volt); Nr. 3 für 0 bis 10000 Volt (1 Sktl. = 500 Volt). Die Instrumente differierten, soweit die Skalen gemeinsam waren, beträchtlich in ihren Angaben. Sie wurden späterhin möglichst gegeneinander abgeglichen. Die absoluten Werte wurden nicht kontrolliert.

Man beobachtet nun, daß das Entladungspotential zwischen den Elektroden *a* und *b* nicht unwesentlich geändert wird, wenn man eine dieser beiden Elektroden zur Erde ableitet. Zum näheren Studium dieser Erscheinung wurde die Luft in der Röhre bis zu einem bestimmten Entladungs-

potential verdünnt und dann die Pumpe außer Tätigkeit gesetzt. Das Entladungspotential nahm dann langsam wieder ab, so daß die Messungen währenddessen angestellt werden konnten. Aus den zahlreich angestellten Beobachtungen sollen im folgenden einige angeführt werden, bei denen *a* Anode, *b* Kathode war (s. Figur).

Wenn die Anode (*a*) zur Erde abgeleitet wird, so erfolgt bei höheren Entladungspotentialen im allgemeinen eine Erhöhung des Potentials (bei 4000 Volt etwa 1000 Volt). Dieser Einfluß wird mit abnehmendem Potential geringer und verschwindet bei etwa 880 Volt gänzlich. Unterhalb von 880 Volt tritt bei Erdung der Anode eine Erniedrigung des Entladungspotentials ein, die 100 Volt betragen kann. Bei etwa 600 Volt ist der Einfluß der Erdableitung nicht mehr zu merken; eventuell



verschwindet er auch schon bei etwas höheren Potentialen, nachdem der Strom recht lange Zeit durch die Röhre gegangen ist.

Merkwürdigerweise vollzieht sich der spontane Abfall des Entladungspotentials fast niemals stetig; vielmehr beobachtet man folgenden Verlauf: nachdem es bis auf etwa 700 Volt gefallen ist, steigt es plötzlich ohne erkennbaren Anlaß bis auf etwa 880, um dann langsam wieder zu sinken. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrmals hintereinander. Nach jeder spontanen Erhöhung des Potentials ist der Einfluß der Erdung der Anode besonders stark.

Die Erdung der Anode bewirkt jedoch nicht immer Erniedrigung des Entladungspotentials. Dieser Effekt tritt stets ein, wenn die dritte Elektrode *c* mit der Kathode *b* verbunden wurde. Waren jedoch *b* und *c* nicht verbunden, so wurde bei 2500 Volt Erniedrigung des Potentials beobachtet; oberhalb und unterhalb 2500 Volt fand sich dann je ein Punkt, wo Erdung ohne Einfluß war.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Serie von Beobachtungen bei höheren Entladungspotentialen. Tabelle 2a und 2b enthalten Beobachtungen bei niederen Entladungspotentialen; in denselben sind zwei Beobachtungen, zwischen denen sich das Entladungspotential spontan erhöhte, durch einen Strich getrennt. Die Elektroden *b* und *c* waren miteinander verbunden. In den Tabellen 3 und 4 folgen die entsprechenden Beobachtungen über den Einfluß der Erdung der Kathode. Die Resultate sind etwas wechselnd; jedoch ist Erniedrigung des Potentials vorherrschend.

Entladungspotentiale in Volt

***b* mit *c* verbunden.**

Tabelle 1.

Anode nicht geerdet	Anode geerdet
3800	5000
3500	4500
3200	3800
3000	3500
2700	3000
2500	2700
2200	2350
2000	2100
1800	2000
1500	1650
1300	1400
1200	1300
1100	1180

Tabelle 2a.

Anode nicht geerdet	Anode geerdet
1500	1600
1400	1500
1300	1390
1200	1280
1100	1160
1050	1100
1000	1030
970	990
950	970
930	940
880	885
850	850
850	830
860	780
840	770
800	760
770	750
880	750
820	760
800	765
750	730

Tabelle 2b.

Anode nicht geerdet	Anode geerdet
1500	1600
1400	1500
1300	1400
1200	1280
1100	1150
1000	1040
900	920
880	850
870	840
890	790
850	780
830	780

Tabelle 3.

Kathode	
nicht geerdet	geerdet
3500	3000
3000	2500
2500	2200
2000	1850
1500	1495
1250	1300
1100	1100
1000	1050
700	1200
1000	950
980	950
850	750
750	700

Tabelle 4.

Kathode	
nicht geerdet	geerdet
3500	2800
3200	2600
3000	2400
2800	2300
2400	2100
2300	2000
2000	1850
1800	1700
1550	1500

Die besprochene Erscheinung wird sich vermutlich durch elektrostatische Beeinflussung der Gasionen und Elektronen erklären lassen.[1]) Jedoch liegt die Vermutung nahe, daß der Einfluß der Erdleitung auf das Entladungspotential durch einen Strom zustande kommt, der durch die Erdleitung fließt.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurde in die Erdleitung ein empfindliches Drehspul-Zeigergalvanometer eingeschaltet. Tatsächlich zeigte sich nun zunächst, daß durch die Erdleitung ein Strom *zur* Erde floß, und zwar sowohl von der Anode als auch von der Kathode. Es mußte also in der Röhre, falls *keine* Elektrode zur Erde abgeleitet war, positive Elektrizität im Überschuß vorhanden sein, was sich auch durch Messung des Potentials *beider* Elektroden gegen die Erde bestätigen ließ. Jedoch dürfte es nicht leicht fallen, diesen Erdstrom mit den Potentialänderungen an der Röhre in Verbindung zu bringen. Es ergab sich nämlich, daß dieser Strom lediglich infolge einer Asymmetrie der erregenden Influenzmaschine zustande kam. Denn statt des *von* den Elektroden *zur* Erde fließenden Stromes

1) In Betracht zu ziehen wäre auch die etwa vorhandene Diskontinuität des Stromes.

konnte man durch künstliches Umpolarisieren der Maschine (der Strom wurde in der Entladungsröhre natürlich wieder gleichgerichtet) stets einen *von* der Erde *zur Elektrode* fließenden Strom erhalten.

Im ersten Fall liefert die Influenzmaschine einen Überschuß an positiver, im zweiten einen Überschuß an negativer Elektrizität.

Tabelle 5.

Anode		Strom zur Erde von der	
nicht geerdet	geerdet	Anode	Kathode
2500	2600	+ 22	+ 3
1900	2050	+ 18	+ 3,5
1500	1650	+ 16	+ 4,5
1300	1400	+ 14	+ 5
1000	1050	+ 13	+ 5,5
900	900	+ 12	+ 6
800	880	+ 12	+ 6
800	750	+ 11	+ 6

Tabelle 6.

Anode		Strom von	
nicht geerdet	geerdet	Anode	Kathode
2500	2600	0	nicht gemessen
2200	2300	– 2	„ „
2000	2100	– 3	– 20
1600	1700	– 4	– 20
1300	1400	– 2	– 14
1100	1120	– 1	– 8
1000	1010	– 1	– 7,5
900	900	– 2	– 7,5
860	850	– 2	– 7,5

Es scheint nun, daß die besprochenen Potentialänderungen von der Richtung des Stromes in der Erdleitung ziemlich unabhängig sind, so daß der Zusammenhang beider Erscheinungen unwahrscheinlich ist. Zur Bestätigung mögen

die Tabellen 5 bis 8 dienen, in denen der von der abgeleiteten Elektrode *zur* Erde fließende Strom in Skalenteilen des Galvanometerausschlages angegeben ist (1 Skalenteil = 0,00000024 Ampère, der ganze Strom der Maschine hatte eine Stärke von etwa 0,00008 Ampère). Zwischen den Messungen der Tabellen 5 und 6 wurde die Maschine umpolarisiert.

Tabelle 7.

Elektrode *c* nicht geerdet	Elektrode *c* geerdet	Strom von Elektrode c zur Erde
2200	2500	+ 4
1700	2000	+ 4
1450	1750	+ 5
1200	1400	+ 5,5
950	1150	+ 7
900	1100	+ 6
800	950	+ 6
750	800	+ 7

Tabelle 8.

Elektrode *c* nicht geerdet	Elektrode *c* geerdet	Strom von Elektrode *c* zur Erde
1600	2200	− 18
1500	1900	− 18
1300	1600	− 18
1100	1400	− 18
900	1250	− 17
800	1000	− 1
800	900	− 17

Tabellen 7 und 8 geben den Einfluß der Erdleitung der Elektrode *c* auf das Entladungspotential; wie man sieht, sind die Änderungen größer als bei Ableitung der Elektroden *a* und *b*; die Richtung des Erdstromes scheint ohne wesentlichen Einfluß zu sein.

Parallel mit den Änderungen des Entladungspotentials gehen gewisse nicht leicht zu beschreibende Lichterscheinungen.

(Eingegangen 1. Oktober 1903.)

101. Über die Periode und die Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung im singenden Flammenbogen.

Von G. Granqvist in Upsala.

Verbindet man die beiden Elektroden in einem Lichtbogen, die eine direkt, die andere durch eine Selbstinduktion hindurch mit den Belägen eines Kondensators, so wird die Kondensatorleitung und der Lichtbogen, der dabei einen musikalischen Ton von sich gibt, von einem Wechselstrom durchflossen, sofern der Länge des Lichtbogens und der Intensität des direkten Stroms geeignete Werte gegeben werden. Diese Wechselströme sind zuerst von Lecher[1]) bei seinen Untersuchungen über den vermuteten diskontinuierlichen Charakter des elektrischen Lichtbogens nachgewiesen worden, später wurden sie aufs neue von Duddell[2]) entdeckt, der das Phänomen eingehender studiert hat.

Die Wechselzahl dieser Wechselströme oder die Schwingungszahl des Tons, den der Lichtbogen von sich gibt, läßt sich nach Duddell und Tissot[3]) aus der Thomsonschen Formel

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{CL}}$$

berechnen.

Spätere Untersuchungen von Wertheim[4]), Ascoli, Manzetti[5]) und Meisel[6]) haben indessen ergeben, daß die Thomsonsche Formel nicht zur Berechnung der Schwingungszahl verwendet werden kann und daß diese außer von der Kapazität

1) E. Lecher, Wied. Ann. **33.** p. 609. 1888.

2) W. Duddell, Electrician **45.** p. 310. 1900.

3) W. Duddell u. C. Tissot, Éclair. électr. **36.** p. 354. 1900.

4) Wertheim Salomonson, Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam. p. 381. 1902.

5) M. Ascoli u. R. Manzetti, Rendiconti dei Lincei **11.** p. 11. 1902.

6) S. Meisel, Phys. Zeitschr. **4.** p. 532. 1903.

und Selbstinduktion auch eine Funktion der Länge des Lichtbogens und der Intensität des direkten Stroms ist.

Eine Erklärung hierfür ist noch nicht gegeben worden. Wir wollen daher im folgenden die Faktoren zu bestimmen suchen, die auf die Wechselzahl Einfluß haben, und ferner die Beziehung, die zwischen ihnen und der Schwingungszahl besteht.

1. Bevor wir zur Behandlung des „musikalischen" Lichtbogens übergehen, wollen wir zunächst erörtern, wie die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in einem Lichtbogen sich mit der Stromstärke ändert.

Eine Vermehrung der Stromstärke hat bekanntlich eine Verminderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden zur Folge. So z. B. kann für einen Lichtbogen zwischen Homogenkohle die Potentialdifferenz V nach Ayrton [1]) in der Form

$$V = 38{,}88 + 2{,}074\,\lambda + \frac{11{,}66 + 10{,}54\,\lambda}{J}$$

angesetzt werden, wo λ und J die Bogenlänge und die Stromstärke bezeichnen.

Lagern wir nun den periodischen Strom $a \sin 2\pi n t$, wo a klein ist, über den konstanten Strom, der einen Lichtbogen unterhält. Wir erhalten dann eine periodische Änderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, und deren Phase muß, nach dem oben Angeführten, um einen Winkel π im Verhältnis zum Strom verschoben sein.

Duddell [2]) hat indessen nachgewiesen, daß, wenn die Frequenz des periodischen Stroms groß ist, eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom erhalten wird, die größer ist als π und die zunimmt, wenn die Frequenz wächst.

Die Ursache dieser Zunahme der Phasenverschiebung ist offenbar die, daß bei schnellen Stromschwankungen die Kohlen nicht mehr den jeweiligen Stromwerten entsprechend brennen können.

Jede Änderung der Stromintensität bewirkt nämlich eine

1) W. Ayrton, The Electrician 41. p. 720. 1898.

2) W. D. Duddel, Proc. Roy. Soc. 68. p. 517. 1901.

Änderung sowohl der Ansatzflächen und des Querschnitts des Bogens als auch des Temperaturgefälles längs der Elektroden. In einem früheren Aufsatze[1]) habe ich nachgewiesen, daß die Ansatzflächen und also auch der Querschnitt des Bogens unter anderem auch von diesem Temperaturgefälle abhängig ist. Dieses letztere kann natürlich, besonders bei so schlecht wärmeleitenden Stoffen wie Kohle, nicht augenblicklich den Wert annehmen, der bei stationärem Zustand dem momentanen Wert der Stromintensität entspricht. Infolgedessen muß der thermische Zustand im Bogen und also auch die Ansatzflächen, der Querschnitt etc. des Bogens eine Phasenverschiebung im Verhältnis zum Strom erhalten, und diese muß um so größer werden, je größer die Frequenz des Stroms ist. Da nun ferner die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden sich ändert, wenn die Dimensionen des Bogens sich ändern, so muß offenbar auch sie eine entsprechende Phasenverschiebung erhalten.

Wenn also über den konstanten Strom, der einen Lichtbogen unterhält, der variable Strom $a \sin 2\pi n t$ sich lagert, so erhalten wir eine Variation v der Spannung, die in der Form

$$v = k a \sin(2\pi n t - \psi)$$

angesetzt werden kann.

Bei Duddells Untersuchungen, die mit sehr geringer Intensität des Wechselstroms angestellt wurden, stieg ψ mit der Wechselzahl kontinuierlich von π auf 2π bei Homogenkohle. Bei einer Wechselzahl von ungefähr 1950 betrug die Phasenverschiebung $3\pi/2$ und bei 90000 und darüber 2π.

Bei einer Untersuchung, die ich später veröffentlichen werde, über die Phasenverschiebung zwischen Strom und Potentialdifferenz im Lichtbogen bei geringerer Wechselzahl und größerer Intensität des Wechselstroms habe ich in Übereinstimmung hiermit bei Homogenkohle eine Phasenverschiebung von 210^0 bei einer Wechselzahl von 60 gefunden.

Mit aller Wahrscheinlichkeit ist indessen die Phasenverschiebung nicht nur eine Funktion der Wechselzahl, sondern auch der Intensität des direkten Stroms und des Wechselstroms.

Was Dochtkohle betrifft, so geben Duddells Messungen an die Hand, daß die Phasenverschiebung daselbst zwischen

1) G. Granqvist, Nova Acta Reg. Soc. Ups. Serie III. 1903.

$3\pi/2$ und 2π liegt. Schon für 250 Perioden wurde $\cos\Psi = 0{,}67$, also $\Psi = 312^0$ erhalten; bei 15000 und darüber $\cos\psi = 1$, also $\Psi = 2\pi$. Für eine Wechselzahl von 60 habe ich eine Phasenverschiebung von 340^0 erhalten.

Die Größe k in obenstehender Formel wollen wir im folgenden den Wechselstromwiderstand im Lichtbogen nennen. Dieser Widerstand, der mit der Bogenlänge wächst, ist abhängig von der Intensität des direkten Stroms, und zwar wird er geringer, wenn diese letztere zunimmt; er ist außerdem eine Funktion sowohl der Intensität wie der Frequenz des Wechselstroms.

Die Energie, die von dem Wechselstrom im Lichtbogen entwickelt wird, ist dem obigen zufolge

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau k\, a^2 \sin(2\pi n t - \Psi)\sin 2\pi n t\, d t = \frac{k\, a^2}{2}\cos\psi\,.$$

Liegt ψ im dritten Quadranten, so ist $\cos\psi$ negativ. In diesem Falle liefert der Lichtbogen dem Wechselstrom eine gewisse Menge Energie. Liegt ψ dagegen im vierten Quadranten, so absorbiert der Lichtbogen Energie von dem Wechselstrom.

2. Untersuchen wir nun das Verhältnis bei dem musikalischen Lichtbogen. $\mathfrak{L}$ und C mögen die Selbstinduktion und die Kapazität in der Kondensatorleitung und r den Widerstand daselbst bezeichnen. Mit Π und L wollen wir ferner den Widerstand und die Selbstinduktion in der Hauptleitung und mit E die elektromotorische Kraft daselbst bezeichnen. Bezeichnet endlich V den Momentanwert der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden des Lichtbogens und J, i und j die momentanen Werte der Stromstärken in der Hauptleitung, der Kondensatorleitung und im Lichtbogen, so ist

$$J = i + j;$$

$$E = \Pi J + L\frac{d J}{d t} + V;$$

$$V = r i + \mathfrak{L}\frac{d i}{d t} + \frac{\int i\, d t}{C}.$$

Nehmen wir nun an, es sei der durch den Lichtbogen gehende Wechselstrom $= a \sin 2\pi n t$ und a klein gegen J.

Die infolgedessen entstandene Änderung der Potentialdifferenz im Bogen ist dann nach dem, was wir oben gezeigt,

$$v = k\,a \sin(2\,\pi\,n\,t - \Psi).$$

Bezeichnen wir nun mit δJ den Momentanwert des Wechselstroms in der Hauptleitung, so gehen diese Gleichungen über in

$$\delta J = i + a \sin 2\,\pi\,n\,t; \tag{1}$$

$$\Pi\,\delta J + L\frac{d\,\delta J}{d\,t} + k\,a \sin(2\,\pi\,n\,t - \Psi) = 0; \tag{2}$$

$$r\,i + \mathfrak{L}\frac{d\,i}{d\,t} + \frac{\int i\,d\,t}{C} = k\,a \sin(2\,\pi\,n\,t - \Psi). \tag{3}$$

Integriert man die Gleichungen (2) und (3), so erhält man nach Ausschluß der Glieder

$$A\,e^{-\frac{\pi}{L}t} \quad \text{und} \quad B\,e^{-\frac{r}{\mathfrak{L}}t},$$

welche nach einiger Zeit verschwinden,

$$\delta J = -\frac{k\,a}{\Pi} \cos\Omega \sin(2\,\pi\,n\,t - \Psi - \Omega);$$

$$i \;=\; \frac{k\,a}{r} \cos\Phi \sin(2\,\pi\,n\,t - \Psi + \Phi),$$

worin

$$\operatorname{tg}\Omega = \frac{2\,\pi\,n\,L}{\Pi} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg}\Phi = \frac{1}{2\,\pi\,n\,C\,r} - \frac{2\,\pi\,n\,\mathfrak{L}}{r}.$$

Nach Einsetzen der Werte für δJ und i in die Gleichung (1) erhalten wir

$$-\frac{k\,a}{\Pi} \cos\Omega \sin(2\,\pi\,n\,t - \Psi - \Omega)$$

$$= \frac{k\,a}{r} \cos\Phi \sin(2\,\pi\,n\,t - \Psi + \Phi) + a \sin 2\,\pi\,n\,t,$$

welche Gleichung aufgelöst übergeht in

$$\frac{k \cos\Omega}{\Pi} \cos(\Psi + \Omega) + \frac{k}{r} \cos\Phi \cos(\Psi - \Phi) + 1 = 0; \tag{4}$$

$$\frac{k}{\Pi} \cos\Omega \sin(\Psi + \Omega) + \frac{k}{r} \cos\Phi \sin(\Psi - \Phi) = 0. \tag{5}$$

Wir haben nun oben gesehen, daß der Winkel Ψ entweder im dritten oder vierten Quadranten liegen muß.

Der in der Kondensatorleitung entstehende Wechselstrom wird, wie Duddell nachgewiesen hat, dadurch erhalten, daß

der Lichtbogen selbst einen Umformer bildet, der einen Teil des Gleichstroms in Wechselstrom umwandelt. Damit dieser letztere aufrecht erhalten werden könne, muß offenbar der Bogen Energie abgeben, um die durch die Joulesche Wärme verlorene Energie in der Kondensatorleitung zu ersetzen. Dies kann, nachdem, was wir oben gezeigt, nur geschehen, wenn der Winkel Ψ im dritten Quadranten liegt. Dochtkohlen, bei welchen Ψ im vierten Quadranten liegt, lassen sich daher nicht anwenden.

Setzen wir daher

$$\Psi = \pi + \Psi_0,$$

so gehen die Gleichungen (4) und (5) über in

$$\frac{k \cos \Omega}{\Pi} \cos (\Psi_0 + \Omega) + \frac{k \cos \Phi}{r} \cos (\Psi_0 - \Phi) = 1 \tag{6}$$

$$\frac{\cos \Omega}{\Pi} \sin (\Psi_0 + \Omega) + \frac{\cos \Phi}{r} \sin (\Psi_0 - \Phi) = 0. \tag{7}$$

Der Winkel Ω liegt immer im ersten Quadranten, dasselbe ist, wie wir unten sehen werden, der Fall bei Φ. Daraus folgt, daß $\sin(\Psi_0 + \Omega_0)$ positiv ist. Nach Gleichung (7) muß dann $\sin(\Psi_0 - \Phi)$ negativ sein und damit $\Phi > \Psi_0$.

Wir wollen nun im folgenden annehmen, es sei so große Selbstinduktion in der Hauptleitung eingeführt, daß der Wechselstrom daselbst vernachlässigt werden kann. Wir können dann Ω approximativ $= \pi/2$ und damit $\cos \Omega = 0$ setzen.

Die Gleichungen (7) und (6) gehen über in

$$\Psi_0 = \Phi; \qquad k \cos \Phi = r, \tag{8}$$

welche beiden Gleichungen die Bedingungen angeben, die in diesem Fall erfüllt sein müssen, damit ein Wechselstrom entstehen und der Lichtbogen so einen Ton von sich geben könne.

Die letzte der Gleichungen (8) hat eine einfache physikalische Bedeutung. Wird $\Phi = \Psi_0$ eingesetzt und multipliziert man die Ausdrücke auf beiden Seiten vom Gleichheitszeichen mit $a^2/2$, so erhält man

$$\frac{k a^2}{2} \cos \Psi_0 = \frac{r a^2}{2},$$

wo das linke Glied die Wechselstromenergie bezeichnet, die vom Bogen abgegeben wird, und das rechte Glied die Joule-

sche Wärme in der Kondensatorleitung. Die Gleichungen (8) besagen also als Bedingung für das Zustandekommen eines Wechselstroms in der Kondensatorleitung und dem Lichtbogen, daß die Phasenverschiebung zwischen Potentialdifferenz und Stromstärke im Lichtbogen so groß sein muß, daß die Energie, die vom Bogen abgegeben wird, gleich der Jouleschen Wärme in der Kondensatorleitung ist.

Wir haben oben erwähnt, daß die Gleichungen (8) die Bedingungen für das Erhalten eines singenden Lichtbogens enthalten. Wird in diesen Gleichungen der Wert für Φ eingesetzt, so erhalten wir nach einer einfachen Reduktion

$$k^2 = r^2 + \left(\frac{1}{2\pi n C} - 2\pi n \mathfrak{L}\right)^2, \tag{9}$$

$$\operatorname{tg} \Phi = \operatorname{tg} \Psi_0 = \frac{1}{2\pi n C r} - \frac{2\pi n \mathfrak{L}}{r}. \tag{10}$$

Nur sofern eine Wechselzahl existiert, die so beschaffen ist, daß sie diesen beiden Gleichungen genügt, kommt also ein singender Lichtbogen zustande. In diesem Fall ist der Wechselstromwiderstand im Lichtbogen gleich dem scheinbaren Widerstand in der Kondensatorleitung und die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom im Lichtbogen um einen Winkel π größer als die in der Kondensatorleitung.

3. Um auch experimentell die Richtigkeit des obenstehenden Satzes zu untersuchen, habe ich einige Bestimmungen über den singenden Lichtbogen ausgeführt. Da der Raum es mir hier verbietet, näher auf dieselbe einzugehen, will ich des Beispiels halber nur über einen dieser Versuche berichten.

In die Leitung einer Akkumulatorenbatterie von 100 Volt wurde eine Bogenlampe mit Handregulierung eingeschaltet. Die Kohle in derselben bestand aus Homogenkohle mit einem Durchmesser von 10 mm.

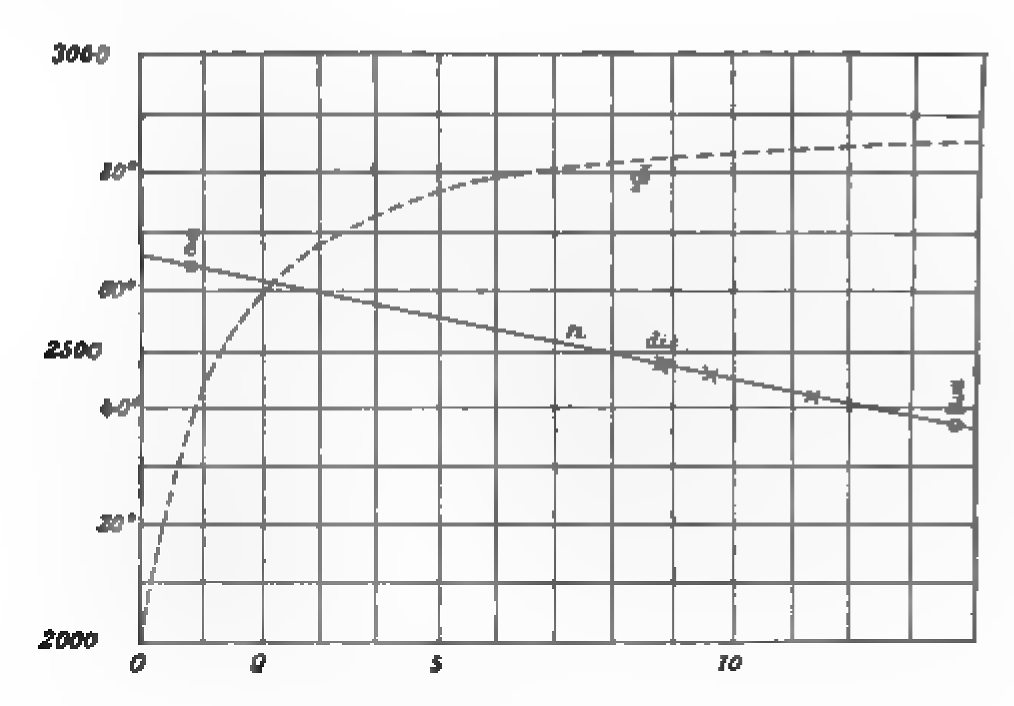
In die Leitung war ferner eine Drosselspule, Ballastwiderstand und ein Ampèremeter eingeschaltet. Der Widerstand in der Leitung mit Ausnahme des Lichtbogens betrug 20 Ohm und die Selbstinduktion der Leitung $18,8 \cdot 10^6$ cm.

Parallel mit dem Lichtbogen war ein Glimmerkondensator eingeschaltet, und hinter diesem eine Selbstinduktion und ein Dynamometer. Die Kapazität dieser Leitung betrug 1 Mikrof.,

die gesamte Selbstinduktion $3,576 \cdot 10^6$ cm und der Widerstand daselbst 1,25 Ohm.

Bei einer Stromstärke von 2,25 Amp. und einer Bogenlänge von ungefähr 2 mm gab der Lichtbogen einen Ton, der zwischen $\overline{\overline{d}}$ (2376) und $\overline{\overline{dis}}$ (2475) variierte. Wird die Schwingungszahl nach der Thomsonschen Formel berechnet, so erhält man ungefähr *e* (2640).

Wir können nun Ω berechnen. Für eine Schwingungszahl von 2400 erhält man $\Omega = 86^0$ und $\cos \Omega = 0,07$. Wir werden



unten sehen, daß Φ ungefähr 83^0 beträgt. Werden nun diese Werte für Ω und Φ in die Gleichung (6) eingesetzt und ebenso die oben angegebenen Werte für Π und r, so beträgt, wenn außerdem Ψ_0 approximativ gleich Φ gesetzt wird, das erste Glied hier nur 3 Proz. der übrigen. Wir können ihn daher vernachlässigen und nehmen also an, daß der Wechselstrom nur durch die Kondensatorleitung und den Lichtbogen hindurchgeht.

Wir wollen nun die Gültigkeit der Gleichung (9) untersuchen. Bezeichnen wir den induktiven Widerstand in der Kondensatorleitung mit ϱ, so ist

$$\varrho = \frac{1}{2\pi n C} - 2\pi n \mathfrak{L} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \Phi = \frac{\varrho}{r}.$$

Für verschiedene Werte von ϱ sind nun n und Φ berechnet und in das obenstehende Diagramm eingeführt, wo ϱ längs der Abszissenachse und n und Φ längs der Ordinatenachse abgetragen sind.

Nach Gleichung (9) ist

$$\varrho = \sqrt{k^2 - r^2}.$$

Wir können also ϱ berechnen, wenn wir k bestimmen können.

Nach der Definition für k muß dieses gleich dem Verhältnis zwischen der effektiven Spannung des Wechselstroms im Lichtbogen und der effektiven Stromintensität sein. Die letztere habe ich mittels des Dynamometers in der Kondensatorleitung gemessen. Um die effektive Spannung des Wechselstroms zu erhalten, wurde parallel mit dem Bogen gleichzeitig ein Voltmeter für Gleichspannung und ein Hitzdrahtvoltmeter eingeschaltet. Bezeichnet man den Ausschlag an erstem Instrument mit E_1 und an letzterem mit E_2, so ist die effektive Wechselstromspannung e, wie Peuckert gezeigt hat,

$$e = \sqrt{E_2^2 - E_1^2}.$$

Untenstehende Tabelle enthält die bei drei verschiedenen Gelegenheiten erhaltenen Werte für diese Spannungen und die daraus berechneten Werte für k und ϱ.

e Volt	i Amp.	k Ohm	ϱ Ohm
15,9	1,64	9,7	9,6
18,8	1,64	11,5	11,4
14,4	1,64	8,8	8,7

Werden diese Werte für ϱ in das Diagramm eingesetzt, so erhält man die aus Gleichung (9) berechneten Schwingungszahlen. Aus dem Diagramm ersehen wir, daß diese Schwingungszahlen zwischen den beobachteten *d* und *dis* liegen. Da der Bogen nicht einen konstanten Ton gibt, ist es unmöglich, die Schwingungszahl genauer zu bestimmen. Die dieser Schwingungszahl entsprechende Phasenverschiebung liegt zwischen 82 und 84°. Die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom im Lichtbogen selbst beträgt also 263°.

Aus Gleichung (9) ersehen wir, daß einer Änderung des Wechselstromwiderstandes im Bogen eine Änderung der Schwingungszahl entspricht. Da die Phasenverschiebung, wenigstens wenn sie einen größeren Wert hat, nur unbedeutend mit dem Wechselstromwiderstand variiert, wie das aus dem

Diagramm hervorgeht, so ist es im allgemeinen möglich, die Schwingungszahl innerhalb gewisser Grenzen zu variieren. Eine Vermehrung des Wechselstromwiderstandes, d. h. eine Vermehrung der Bogenlänge, oder eine Verminderung der Stromintensität bewirken dann eine Erniedrigung der Schwingungszahl und umgekehrt. Die Ursache dafür, daß ein singender Lichtbogen keinen konstanten Ton von sich gibt, dürfte hauptsächlich eben darin liegen, daß der Wechselstromwiderstand ständig variiert.

Aus dem hier angeführten Versuche ersehen wir also, daß die Übereinstimmung zwischen der beobachteten Schwingungszahl und der aus oben angeführten Formeln berechneten ziemlich gut ist. Die Gleichungen (9) und (10) geben uns also die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit ein „singender" Lichtbogen erhalten werden könne, unter der Voraussetzung, daß der Wechselstrom von kleiner Amplitude ist und nur durch die Kondensatorleitung und den Lichtbogen hindurchgeht, und sie geben uns ein Mittel, sowohl die Schwingungszahl als auch die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom im Lichtbogen zu berechnen.

Upsala, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 1. Oktober 1903).

102. Hysteretische Anwendung der Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsfunktion.

Von **H. du Bois** in Utrecht.

Bezeichnungen.

E, Gyrationsenergie.
K_X, K_Y, K_Z, Hauptträgheitsmomente.
Y, Integralordinate.
x, Abszisse.
y, Differentialordinate.
$\mathfrak{H}$, Feldintensität.
$\mathfrak{M}$, Polarisationsmoment.
$\mathfrak{a}_0 = \mathfrak{M}\,\mathfrak{H}/E_0$, Argument.
$\mathfrak{m}$, Orientierungskosinus.
ξ, η, Hilfskoordinaten.

Eine sehr große Anzahl diskreter, längs einer Hauptachse äquatoreal polarisierter Kreisel, deren stabile feldfreie Gyrationshauptachsen die gleiche Richtung haben mögen, sei dem orientierenden Einfluß eines ebenso gerichteten gleichförmigen Feldes unterworfen. Seine Intensität variiere im Bereiche $\pm\infty$ stetig und genügend langsam; dabei sei vorderhand abgesehen von einer eventuellen gegenseitigen orientierenden Wirkung der Kreisel; diese seien alle gleich in bezug auf Trägheit und Polarisation. Was ihre kinetischen Gyrationsenergien betrifft, so sollen im folgenden beispielsweise einmal die Konsequenzen aus der Annahme hergeleitet werden, daß diese in der Weise über den Kreiselschwarm verteilt seien, wie es das Boltzmann-Maxwellsche Gesetz zunächst für translatorische Geschwindigkeitsquadrate fordern würde.

Kürzlich habe ich nachgewiesen[1]), daß jeder Einzelkreisel an und für sich hierbei unter Umständen „Orientierungshysterese" zeigen wird, so daß die Funktion

$$\bar{\mathfrak{m}} = \text{funct}\ (\mathfrak{a}_0)$$

zum Teil durch eine isokinetische Schleife darzustellen ist, etwa wie die in Fig. 1A gestrichelte. Die dem „Labilitätspunkte" L bez. L' entsprechende Feldintensität beträgt dann

1) H. du Bois, Ann. d. Phys. 13. p. 289. 1904.

(1) $$\mathfrak{J}_L = \frac{E_0}{\mathfrak{M}} |\mathfrak{a}_0|_L = \frac{E_0}{\mathfrak{M}} \text{funct}(K_X, K_Y, K_Z),$$

sie ist also für Kreisel mit vorgeschriebenem Trägheitsellipsoid der Gyrationsenergie direkt, bez. dem Polarisationsmoment *umgekehrt* proportional (l. c. § 24).

Die hier in Betracht kommende Verteilungsfunktion wird bekanntlich dargestellt durch die Gleichung[1])

(2) $$y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x} \sqrt{x};$$

darin ist $x = E_0 / 2 E_W$, das halbe Verhältnis der tatsächlichen Gyrationsenergie zu dem am häufigsten vorkommenden Werte E_W und $y\,dx$ der Bruchteil der Gesamtzahl Kreisel, deren Energie zwischen $2 E_W x$ und $2 E_W (x + dx)$ liegt. Diese Verteilungsfunktion wird durch die Kurve $O' M' N'$ dargestellt, welche für $x = 0{,}5000$ ein Maximum aufweist und später asymptotisch gegen Null konvergiert.

Eine einfache Überlegung zeigt nun, daß der Orientierungsvorgang für den ganzen Kreiselschwarm bei passender Wahl der Koordinatenmaßstäbe einer Schleife $O' W' V' O W V$ entspricht. Und zwar derart, daß je einer ihrer gekrümmten Äste, z. B. $O' W' V'$ — rechts von der Schleife nochmals mit fünffach größerem Abscissenmaßstab gezeichnet — identisch ist mit der aus (2) zu gewinnenden Integralkurve

(3) $$Y = \int_0^x y\,dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x} \sqrt{x}\,dx.$$

Behufs Bestimmung der letzteren setze man $x = \xi^2$; es wird

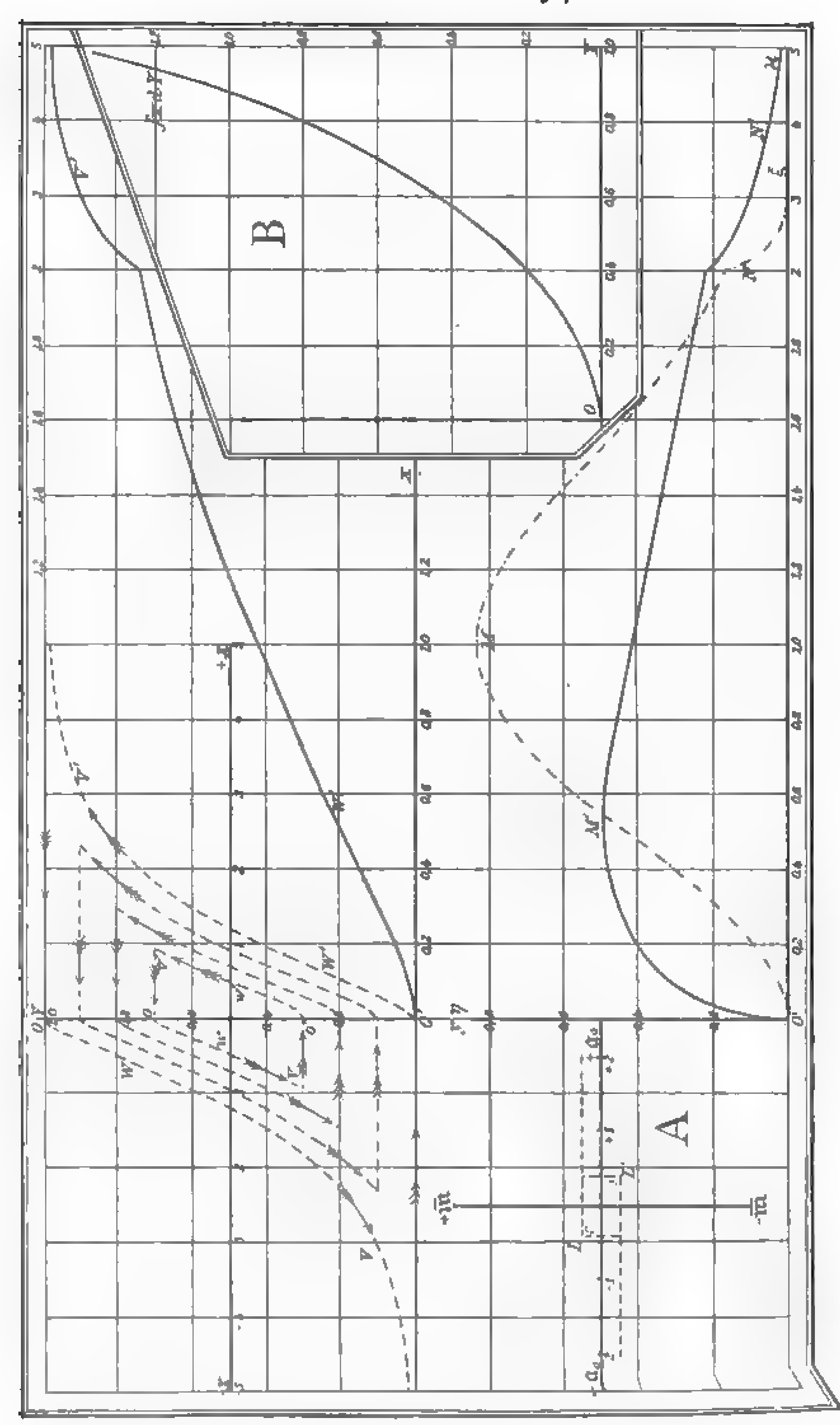
(4) $$Y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi = \sqrt{x}} e^{-\xi^2} \xi^2\,d\xi;$$

d. h. das Integral der bekannten Funktion

$$\eta = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2} \xi^2,$$

die vergleichshalber durch die Kurve $O' M N$ dargestellt ist.

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie 1. p. 50; 2. p. 130. Leipzig 1895. — L. Boltzmann, Berl. Sitzungsber. p. 1395. 1888. — G. Kirchhoff, Wärmetheorie. p. 170. Leipzig 1894.


B
A

Die partielle Integration der Gleichung (4) ergibt

$$(5) \qquad Y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{x}} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x} \sqrt{x}.$$

Nun läßt sich dieses unbestimmte „Wahrscheinlichkeitsintegral" den Enckeschen Tafeln entnehmen. Es ist bekanntlich das bestimmte Integral $Y_\infty = 1$; und für $\sqrt{x} = 1,0875 = \sqrt{1,1826}$ wird[1] $Y_{1,1826} = 0,5000$.

Dementsprechend zeigt die gestrichelte $O' W' V'$-Kurve $Y =$ funct (x) zuerst konvexe Krümmung, dann einen sehr „flachen" Wendepunkt W' für $x = 0,5000$, verläuft ferner mit äußerst schwacher konkaver Krümmung, erreicht den Wert $Y = 0,5000$ für $x = 1,1826$, und nähert sich schließlich asymptotisch dem Werte $Y = 1$. Ihre Graphodifferentiation führt selbstverständlich wieder zur Ausgangskurve $O' M' N'$; falls anderseits eine vollständige Schleife von ähnlichem Typus, aber von abweichender Form gegeben wäre, und alle sonstigen Voraussetzungen zuträfen, so könnte aus ihr durch Graphodifferentiation die entsprechende Verteilungsfunktion hergeleitet werden. Diese könnte sich zwar mehr oder weniger von der speziellen exponential-irrationalen Funktion unterscheiden, welche das Boltzmann-Maxwellsche Gesetz darstellt; die Kurve müßte aber demselben generellen Typus angehören.

Handelt es sich nicht um einen vollständigen Kreisprozeß, wobei das Feld im Bereiche $\pm \infty$ variiert, sondern um einen unvollständigen, sich zwischen den Grenzwerten $\pm \mathfrak{H}_G$ abspielenden, so werden diejenigen Kreisel mit erheblicher Gyrationsenergie, für die $\mathfrak{H}_L > \mathfrak{H}_G$ in quasi-reversibeler Weise orientierbar sein, aber für den irreversibelen Kreisprozeß nicht in Betracht kommen. Letzterer wird daher dargestellt durch eine Schleife von geringerem Ordinatenbereich, z. B. $o' w' v' o w v$, deren gekrümmte Äste übrigens identisch sind mit den betreffenden Anfangsstrecken der vollständigen Schleifenäste.

Die bei dem isokinetischen Kreisprozeß vom Felde geleistete, der Dissipation unterliegende Arbeit ist proportional dem Schleifeninhalt, d. h. dem Integrale

1) Vgl. O. E. Meyer, Kin. Gastheorie 2. Aufl. II. Abschn. p. 40. Breslau 1899.

$$\int x\,d\,Y = x\,Y - \int Y\,d\,x \tag{6}$$

zwischen passenden Grenzen. Seine Berechnung könnte nach Einsetzen des Y aus Gleichung (5) durch Reihenentwickelung oder bequemer mittels Graphointegration erfolgen. Nach letzterem Verfahren ist das Integral als Funktion von Y aufgetragen (Fig. 1 *B*); diese transzendente Kurve ähnelt einer Parabel, wenigstens in ihrem mittleren Verlaufe.

Sofern sich überhaupt im Schwarme Kreisel befinden, die aus irgend einem Grunde nur in quasi-reversibeler Weise orientierbar sind, wird sich die betreffende Kurve der Schleife durch Ordinatenaddition superponieren. In der üblichen Ausdrucksweise werden die Schleifen einer Scherung parallel den Ordinaten von der geraden Asymptote bez. von der Abszissenachse aus bis zu jener quasi-reversibelen Kurve zu unterziehen sein; durch diese Operation können sie sich selbstverständlich in mannigfacher Weise deformieren.

Etwaige rein translatorische Bewegungen des Massenzentrums eines Kreisels spielen bei alledem keine Rolle. Befinden sich Kreisel dauernd oder vorübergehend so nahe beieinander, daß ihre gegenseitige orientierende Wirkung im Vergleich mit der des Feldes nicht mehr — wie zunächst vorausgesetzt wurde — zu vernachlässigen ist, dann wird dies ebenfalls eine Deformation der Schleifen zur Folge haben, die sich schwerlich berechnen lassen dürfte.

Die bisherigen Ausführungen betreffen ein rein fiktives, verhältnismäßig einfaches Gebilde; das vorliegende statistisch-dynamische Problem führt dann zu der mitgeteilten Lösung.

Es fragt sich nun, inwiefern diese Beantwortung einer künstlich vereinfacht gedachten Fragestellung zum Verständnis des Mechanismus ferromagnetisch-hysteretischer Vorgänge beizutragen vermag?

An Stelle der älteren Anschauungen hat Hr. Ewing seine bekannte Theorie gesetzt und durch Versuche an Modellen erhärtet, wobei die „intermagnekulare“ Orientierung die Hauptrolle spielt; immerhin erscheint auch hierbei die Annahme irgendwelcher dissipativer Wirkungen unumgänglich.

Seit der Aufstellung dieser Theorie (1890) haben die Ergebnisse der magnetischen Materialprüfung an Vollständigkeit gewonnen und liegen zuverlässige hysteretische Schleifen für die allerverschiedensten ferromagnetischen Substanzen vor. Dabei hat sich ergeben, daß auch schwächer permeabele Stoffe ausgesprochen hysteretische Eigenschaften besitzen und Koërzitivfelder aufweisen, die nach hunderten von Gauß zählen. Hierzu kann schon Wolfram- bez. Molybdänstahl gerechnet werden; ferner gehören hierzu verschiedene Amalgame, Legierungen und Verbindungen, bei denen die intermagnekulare Orientierung nur eine geringe sein und in Feldern von der Ordnung 100 Gauß kaum eine erhebliche Rolle spielen kann. Angesichts der hier zutage tretenden Schwierigkeit ergibt sich die Notwendigkeit, nach anderen möglichen Ursachen der hysteretischen Erscheinungen Umschau zu halten.

Es fällt nun auf den ersten Blick auf, daß die im Vorigen diskutierten Kurven denselben generellen Typus aufweisen wie die magnetischen Schleifen, wenn man letztere einer Rückscherung parallel den Ordinaten von der oberen Randkurve bis zu einer der Abszissenachse parallelen Geraden unterzieht. Ein quantitativer Vergleich der Einzelheiten würde den Rahmen dieser Notiz überschreiten und wäre auch vorderhand zwecklos, da der tatsächliche Magnekularmechanismus viel komplizierter sein dürfte als der hier angenommene. Eine Deformation der Kurvenäste infolge gegenseitiger Orientierung wurde ja auch im Vorigen bereits als wesentliche — wenn auch nicht als einzig maßgebende — Nebenwirkung betont.

Utrecht, Universität.

(Eingegangen 1. Oktober 1903).

103. Vertikalvariometer für erdmagnetische Messungen im Luftballon.

Von M. Th. Edelmann in München.

Bezüglich der Frage über das Zustandekommen der erdmagnetischen Erscheinung ist kürzlich wiederholt von H. Ebert auf die Wichtigkeit erdmagnetischer Messungen im Luftballon hingewiesen worden. Während man nun im Ebertschen Ballonvariometer bereits ein für die Bestimmung der Horizontalintensität geeignetes Instrument zur Verfügung hat, scheint ein Hilfsmittel zur Ausmessung der zugehörigen Vertikalkomponente bis jetzt zu fehlen.

In folgenden Zeilen berichte ich in Kürze über einen diesbezüglichen Konstruktionsversuch, der in meiner Werkstätte zur Ausführung gelangte, wobei die Figur lediglich die wesentlichen Bestandteile des „Ballon-Vertikalvariometers" in perspektivischer und schematischer Zeichnung zeigt; die Darstellung von Gehäuse, Cardanischer Aufhängung des Ganzen, sowie Einrichtungen für Temperaturkompensation, Arretierung, Lagerung der Axen, Dämpfung, Korrektion der Schwerpunkte etc., die im Hinblick auf Raum- und Gewichtsersparnis, sowie hauptsächlich wegen des unbedingt nötigen exakten und konstanten Ganges nicht gerade zu den einfachsten Konstruktionsaufgaben zu zählen sind, wurden hier weggelassen.

In den Lagerkörper *L*, der nach oben in drei Böcke endigt, sind die drei Achatplatten *A B C* eingekittet und *nach* dem Einkitten auf gemeinschaftliche Ebene fein auspoliert. Auf diesen Steinen spielen (vermittelst vollkommen exakt wirkender Parallelführungen und Arretierungen auflegbar) die beiden Iridiumschneiden von zwei Wagbalken *D* und *E*.

Der eine Wagbalken hat dieselben Ausmaße, dieselbe Einrichtung und Temperaturkompensation, wie dies von Wild für die Lloydsche Wage (seiner bekannten Variationsapparate) angegeben wurde. Der zweite Wagbalken gleicht in der Form

dem ersten vollkommen; bei ihm ist jedoch statt des magnetischen Stahlrohres ein gleich schweres Messingrohr eingelegt: es spielen also eine magnetische und eine unmagnetische Wage nebeneinander; letztere hat als Mire zu dienen; damit ist die Konstruktionsidee für das Instrument angegeben.

Auf den Schneiden beider Wagbalken sitzen dicht nebeneinander zwei Spiegel a und b; ihr Gang wird vermittelst Fernrohr F und Kollimator G beobachtet: in der Brennebene der Kollimatorlinse liegen die beiden Glasstreifen c und d (mikrometrisch einstellbar), von denen die eine durchsichtig auf schwarzem Grunde einen feinen Maßstab, die andere ein ebensolches Fadenkreuz trägt; die Spiegel a, b reflektieren derart in das Fernrohr hinein, daß Skala und Fadenkreuz sich decken.

Das Ganze ist in ein Gehäuse, in das auch Fernrohr und Kollimator eingefügt sind, eingeschlossen, und wird vermittelst Schraubzwinge und Cardanischer Ringe an den Korb befestigt.

Die Empfindlichkeit des Apparates und die Konstanten werden auf bekannte Weise vermittelst großer herumgelegter Stromkreise oder Lamontschen Hilfsmagneten eingestellt und bestimmt. Vorläufige Prüfungen haben die Brauchbarkeit des Apparates erwiesen; Messungen im Ballon werden nach definitiver Fertigstellung des Instrumentes vorgenommen werden.

München, September 1903.

(Eingegangen 1. Oktober 1903.)

104. Sur la loi de distribution régulière de la composante nord du magnétisme terrestre, en France, au 1er janvier 1896.

Par **E. Mathias** à Toulouse.

---

§ 1. Dans cette recherche, j'ai pris comme base de mes calculs le *Réseau Magnétique de la France* de M. Moureaux[1]), dont toutes les mesures sont ramenées à la date idéale du 1er janvier 1896.

Un travail préliminaire, qui est considérable, s'impose: c'est celui qui consiste à former les (Δ long.) et les (Δ lat.) des 617 localités en question.[2]) Après quoi il faut, pour chaque station, faire la différence entre la composante nord X indiquée par M. Moureaux et la composante nord de l'observatoire de Toulouse, du même auteur.

Une difficulté se présente pour la composante X qui n'existe pas pour les éléments D, H et I; X est un élément *calculé,* non *observé.*

La relation:

$$X = H \cos D \tag{1}$$

montre que les erreurs de la composante horizontale et de la déclinaison se reportent sur X. Dérivons les deux membres de la formule (1); il vient

$$dX = \cos D \cdot dH - H \sin D \cdot dD \tag{2}$$

où dX est l'erreur de X correspondant aux erreurs dH et dD de la composante horizontale et de la déclinaison. Si nous remarquons que la valeur moyenne de H est 0,2 et que l'on a sensiblement en France

---

1) Th. Moureaux, Annales du Bureau Central Météorologique pour 1898.

2) En retranchant de la longitude et de la latitude de la station en question la longitude et la latitude de l'observatoire de Toulouse, les longitudes *ouest* étant affectées du signe + et les longitudes *est* du signe −.

$$\cos D = \cos 15^0 = 1 \quad \sin D = D = \frac{15 \times 18}{1000} \quad \left(1'' = \frac{1}{200000}\right);$$

si l'on a de plus $dD = \pm n'$, l'erreur dX, exprimée en unités décimales du cinquième ordre, est de la forme:

$$dX = dH \pm 1{,}6\,n'.$$

Les erreurs se retranchent si dH et dD sont de même signe; elle s'ajoutent s'ils sont de signes contraires. Dans ce dernier cas, une erreur de 30 unités du cinquième ordre sur H et une erreur de 2′ sur la déclinaison donnent une erreur absolue de 33 unités du 5e ordre pour X.

Quoi qu'il en soit, on peut, comme pour la composante horizontale, admettre la possibilité d'un écart de 40 unités du 5e ordre entre les nombres calculés et observés.

Comme on le voit, c'est l'erreur relative à la composante horizontale qui est prépondérante, ce qui est évident si l'on considère que dans la formule (1) cos D est extrêmement voisin de *un*.

Les nombres de M. Moureaux relatifs à Toulouse aux années 1884 et 1896 sont respectivement 0,21040 et 0,21110; conformément aux résultats trouvés dans le calcul des autres éléments magnétiques, j'ai admis pour la valeur de X à Toulouse la moyenne 0,21075 des deux nombres précédents, ou mieux 21075 qui sera pour nous la composante nord de Toulouse au 1er janvier 1896. En retranchant ce nombre des composantes nord de M. Moureaux exprimées en unités du 5e ordre décimal, on aura le ΔX *observé*; le ΔX *calculé* sera donné par la loi de distribution régulière qu'il s'agit de trouver.

§ 2. J'ai procédé dans cette recherche exactement de la même façon que pour la composante horizontale[1]), la déclinaison, l'inclinaison[2]), la composante verticale[3]) et la force

1) E. Mathias, Arch. Néerlandaises pour 1900. (Volume jubilaire du Prof. Lorentz.)

2) E. Mathias, Arch. Néerlandaises pour 1901. (Volume jubilaire du Prof. Bosscha.)

3) E. Mathias, Congrès de Montauban. 1902. (Association française pour l'avancement des sciences.)

totale.[1]) Des tâtonnements réguliers m'ont permis de passer de la formule linéaire

$$\Delta X\,(\text{calc.}) = -2\,(\Delta\,\text{long.}) - 7{,}5\,(\Delta\,\text{lat.}), \tag{3}$$

valable dans une aire assez étendue autour de Toulouse, à la formule plus exacte

$$\left\{\begin{aligned} \Delta X(\text{calc.}) &= -2\,(\Delta\text{long.}) - 7{,}5\,(\Delta\,\text{lat.}) - 0{,}0008\,(\Delta\text{long.})^2 + \\ &+ 0{,}0009\,(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + 0{,}0009\,(\Delta\,\text{lat.})^2 \end{aligned}\right. \tag{4}$$

applicable dans toute la France, la Corse y compris. Tant que la différence ΔX (obs.) $-$ ΔX (calc.) ne dépasse pas en valeur absolue 40 unités du 5e ordre, on peut considérer la station comme régulière au point de vue de la composante nord; au delà il y a anomalie.

La formule (4) a permis de choisir dans les 617 localités visitées par M. Moureaux 445 stations régulières; on a pu alors écrire 445 équations à 6 inconnues de la forme

$$\left\{\begin{aligned} \Delta X(\text{obs.}) &= x + y\,(\Delta\,\text{long.}) + z\,(\Delta\,\text{lat.}) + u\,(\Delta\,\text{long.})^2 + \\ &+ v\,(\Delta\,\text{long.})(\Delta\,\text{lat.}) + w\,(\Delta\,\text{lat.})^2. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Si l'on pose

$$y = -2 + y', \quad z = -7{,}5 + z', \quad u = -0{,}0008 + u',$$
$$v = 0{,}0009 + v', \quad w = 0{,}0009 + w',$$

et si l'on retranche membre à membre (4) de (5), il vient:

$$\left\{\begin{aligned} x + y'\,(\Delta\text{long.}) + z'\,(\Delta\text{lat.}) + u'\,(\Delta\text{long.})^2 + v'(\Delta\text{long.})(\Delta\text{lat.}) + \\ + w'\,(\Delta\,\text{lat.})^2 = \Delta X\,(\text{obs.}) - \Delta X\,(\text{calc.}). \end{aligned}\right. \tag{6}$$

Les 445 équations du type (6) à 6 inconnues x, y', z', u', v', w', ont été résolues par la méthode des moindres carrés par le service des calculateurs de l'Observatoire de Toulouse, sous la haute direction de M. B. Baillaud, directeur de cet établissement. A cette occasion je renouvelle à M. Baillaud l'expression de ma respectueuse gratitude.

Les équations (6) ont fourni la solution suivante:

$$x = 0{,}88, \quad y' = 0{,}0973, \quad z' = -0{,}0520, \quad u' = 0{,}000\,278\,3,$$
$$v' = -0{,}000\,3582, \quad w' = -0{,}000\,0025.$$

---

1) E. Mathias, Congrès d'Angers. 1903. (Association française pour l'avancement des sciences.)

La loi de distribution régulière de la composante nord pour la France entière, y compris la Corse, est par suite donnée par la formule:

$$(7)\begin{cases}\Delta X = 0{,}88 - 1{,}9027(\Delta \mathrm{lg.}) - 7{,}552(\Delta \mathrm{lt.}) - 0{,}0005217(\Delta \mathrm{lg.})^2 \\ \quad + 0{,}0005418\,(\Delta\,\mathrm{long.})(\Delta\,\mathrm{lat.}) + 0{,}0008975\,(\Delta\,\mathrm{lat.})^2.\end{cases}$$

L'extrême faiblesse du terme constant de la formule (7) montre que la composante nord admise pour Toulouse est bien exacte et que cette station est parfaitement régulière pour cet élément comme pour tous les autres.

§ 3. Le tableau suivant donne la vérification de la formule (7) pour 30 départements *entièrement réguliers,* c'est-à-dire qui donnent pour la différence entre le ΔX observé et le ΔX calculé une valeur absolue qui n'est jamais supérieure à 40 unités du 5e ordre.

La colonne intitulée X_{96} donne la composante nord de la station considérée, d'après le *Réseau Magnétique de la France* de M. Moureaux et pour la date du 1er janvier 1896; la signification des autres colonnes est évidente.

Stations	Δ long.	Δ lat.	X_{96}	ΔX (obs.)	ΔX (calc.)	(obs.)-(calc.)
1. *Ain*						
Belley.	−253′,45	+128′,75	0,2057	−505	−526	+21
Bourg.	−225,05	+155,15	0,2032	−755	−766	+11
Nantua	−249,25	+152,45	0,2038	−695	−708	+13
2. *Basses-Alpes*						
Barcelonnette . . .	−311,75	+ 46,35	0,2126	+185	+187	− 2
Digne.	−285,65	+ 28,35	0,2134	+265	+285	−20
Forcalquier. . . .	−259,35	+ 20,95	0,2137	+295	+299	− 4
Sisteron	−268,75	+ 35,15	0,2130	+225	+204	+21
3. *Hautes-Alpes*						
Briançon.	−310,45	+ 76,85	0,2101	− 65	− 47	−18
Embrun	−301,95	+ 56,85	0,2116	+ 85	+ 93	− 8
Gap	−277,75	+ 56,95	0,2114	+ 65	+ 53	+12
4. *Alpes Maritimes*						
Carros	−344,45	+ 9,45	0,2156	+485	+521	−36
Grasse	−328,85	+ 3,35	0,2161	+535	+544	− 9
Nice	−350,55	+ 6,35	0,2163	+555	+554	+ 1
Puget-Théniers . .	−326,35	+ 20,75	0,2150	+425	+406	+19
Villefranche . . .	−351,95	+ 5,15	0,2162	+545	+567	−22

Stations	Δ long.	Δ lat.	X_{96}	Δ X (obs.)	Δ X (calc.)	(obs.) − (calc.)
'dèche						
. . . . .	−188′,85	+ 67′,25	0,2091	− 165	− 170	+ 5
ube						
ır-Aube . .	−160,05	+295,25	0,1920	−1875	−1885	+10
·Aube . . .	−195,45	+277,85	0,1939	−1685	−1706	+21
·Seine . . .	−175,85	+270,25	0,1940	−1675	−1681	+ 6
sur-Seine . .	−121,55	+293,25	0,1915	−1925	−1932	+ 7
-sur-Seine .	−135,75	+293,95	0,1916	−1915	−1914	− 1
ılien. . . .	−157,95	+279,25	0,1928	−1795	−1774	−21
ıde						
›nne . . .	− 54,25	− 23,85	0,2132	+ 245	+ 284	−39
ıudary . . .	− 29,35	− 17,85	0,2127	+ 195	+ 192	+ 3
. . . . .	− 45,65	− 33,75	0,2148	+ 355	+ 344	+11
ıe	− 93,05	− 25,25	0,2141	+ 385	+ 367	−82
velle . . .	− 94,85	− 35,55	0,2153	+ 455	+ 449	+ 6
·rit. de Belfort						
(1884) . . .	−324,05	+242,05	0,1986	−1215 } −1250	−1228	−22
(1891) . . .	id.	id.	0,1979	−1285		
. . . . .	−332,75	+234,05	0,1993	−1145	−1183	+38
ıches-du-Rhône						
. . . . .	−238,75	− 4,85	0,2157	+ 495	+ 463	+32
. . . . .	−189,75	+ 3,55	0,2137	+ 295	+ 315	−20
›.	−246,35	− 18,75	0,2165	+ 575	+ 583	− 8
›.	−236,15	− 18,35	0,2164	+ 565	+ 562	+ 3
ılvados						
. . . . .	+109,85	+338,75	0,1849	−2585	−2616	+31
les	+115,45	+343,05	0,1837	−2705	−2690	−15
. . . . .	+ 99,25	+316,65	0,1860	−2475	−2475	0
. . . . .	+ 73,45	+331,15	0,1857	−2505	−2531	+26
rine-du-Fay .	+117,05	+328,05	0,1851	−2565	−2590	+25
›.	+ 82,85	+344,65	0,1847	−2605	−2641	+36
. . . . .	+140,05	+314,55	0,1852	−2555	−2541	−14
ıarente-Inférr.						
›us	+157,25	+134,45	0,1981	−1265	−1300	+35
. . . . .	+114,45	+109,45	0,2007	−1005	−1033	+28
s	+153,55	+132,95	0,1979	−1285	−1280	− 5
t	+145,55	+140,55	0,1976	−1315	−1320	+ 5
elle . . .	+158,25	+158,25	0,1964	−1485	−1488	+ 3

Stations	Δ long.	Δ lat.	X_{96}	ΔX (obs.)	ΔX (calc.)	(obs.-calc.)
Royan	+148′,15	+120′,55	0,1991	−1165	−1181	[illegible]
St Jean d'Angely .	+117,45	+139,45	0,1983	−1245	−1257	[illegible]
Saintes	+125,05	+127,65	0,1990	−1175	−1185	[illegible]
12. *Côte d'Or*						
Beaune	−203,75	+204,65	0,1993	−1145	−1165	[illegible]
Châtillon-sur-Seine .	−186,75	+255,75	0,1952	−1555	−1561	[illegible]
Dijon	−215,45	+223,75	0,1979	−1285	−1285	[illegible]
Is-sur-Tille	−219,95	+234,55	0,1974	−1335	−1356	[illegible]
Saulieu	−167,75	+219,65	0,1973	−1345	−1331	[illegible]
Semur	−173,25	+232,35	0,1966	−1415	−1413	[illegible]
13. *Doubs*						
Baume-les-Dames . .	−294,05	+224,25	0,1992	−1155	−1168	[illegible]
Besançon	−271,95	+218,05	0,1995	−1125	−1157	[illegible]
Montbéliard	−321,25	+234,15	0,1990	−1175	−1201	[illegible]
Morteau	−309,25	+206,95	0.2007	−1005	−1020	[illegible]
St Hippolyte . . .	−321,75	+222,55	0,1998	−1095	−1117	[illegible]
14. *Haute-Garonne*						
Luchon	+ 52,25	− 49,05	0,2136	+ 285	+ 271	[illegible]
Muret	+ 7,95	− 9,05	0,2116	+ 85	+ 54	[illegible]
Saint-Gaudens . .	+ 44,05	− 29,75	0,2121	+ 135	+ 141	[illegible]
Toulouse (1884) . .	0	0	0,2104	− 35	+ 1	[illegible]
Toulouse (1895) . .	0	0	0,2111	+ 35	+ 1	[illegible]
Villefranche-de-Lauragais	− 15′,05	− 12′,85	0,2122	+ 145	+ 127	[illegible]
15. *Isère*						
Grenoble	−256,45	+ 93,85	0,2082	− 255	− 265	[illegible]
St Marcellin . . .	−231,65	+ 92,65	0,2078	− 295	− 295	[illegible]
La Tour-du-Pin . .	−239,85	+117,05	0,2060	− 475	− 461	[illegible]
Vienne	−204,65	+114,95	0,2054	− 535	− 501	[illegible]
16. *Jura*						
Dôle	−242,15	+209,35	0,1992	−1155	−1137	[illegible]
Lons-le-Saulnier . .	−245,35	+183,55	0,2016	− 915	− 944	[illegible]
Saint-Claude . . .	−264,45	+167,45	0,2030	− 775	− 797	[illegible]
17. *Landes*						
Dax	+150,55	+ 6,25	0,2070	− 375	− 345	[illegible]
Mont-de-Marsau . .	+117,85	+ 16,25	0,2076	− 315	− 352	[illegible]
Morceux	+142,95	+ 25,25	0,2061	− 465	− 470	[illegible]
St Martin-de-Hinx .	+163,55	− 1,75	0,2080	− 275	− 311	[illegible]

Stations	Δ long.	Δ lat.	X_{96}	Δ X (obs.)	Δ X (calc.)	(obs.)−(calc.)
Loir-et-Cher						
(1891)	+ 8′,35	+238′,25	0,1930	−1775	−1762	−13
lotte-Beuvron .	− 33,55	+238,65	0,1939	−1685	−1692	+ 7
orantin	− 16,55	+224,45	0,1943	−1645	−1620	−25
ôme	+ 23,45	+250,55	0,1922	−1855	−1877	+22
Loire						
brison	−15,615	+119,65	0,2045	− 625	− 616	− 9
ienne	−174,95	+110,95	0,2055	− 525	− 520	− 5
Lot						
rs	+ 0,95	+ 49,75	0,2071	− 365	− 375	+10
ac	− 35,45	+ 59,65	0,2071	− 365	− 382	+17
don	+ 4,95	+ 67,55	0,2055	− 525	− 516	− 9
Lot-et-Garonne						
(1884) . . .	+ 51,55	+ 35,15	0,2070	− 375 } −370	− 358	−12
(1895) . . .	id.	id.	0,2071	− 365 }		
nande	+ 76,95	+ 55,65	0,2055	− 525	− 549	+24
c	+ 67,05	+ 31,25	0,2071	− 365	− 363	− 2
neuve-sur-Lot .	+ 45,75	+ 47,15	0,2065	− 425	− 440	+15
Lozère						
ejols	−109,85	+ 55,75	0,2086	− 215	− 218	+ 3
le	−121,75	+ 54,15	0,2086	− 215	− 186	−29
fort	−148,05	+ 50,05	0,2093	− 145	− 109	−36
Haute Marne						
gne	−220′,35	+275,75	9,1944	−1635	−1653	+18
bonne-les-Bains .	−258,25	+260,45	0,1959	−1485	−1485	0
mont (1884) . .	−220,35	+269,55	0,1947	−1605 }	−1607	+ 2
mont (1891) . .	id.	id.	0,1947	−1605 }		
res	−231,95	+254,95	0,1956	−1515	−1485	−30
izier	−210,65	+302,75	0,1925	−1825	−1860	+35
y	−208,45	+292,95	0,1927	−1805	−1794	−11
Mayenne						
eau-Goutier . .	+128,65	−253,15	0,1899	−2085	−2090	+ 5
l (1889) . . .	+133,75	+268,35	0,1883	−2245	−2240	− 40
nne	+123,75	+281,35	0,1877	−2305	−2277	−28
Oise						
vais	− 37,75	+348,45	0.1859	−2485	−2458	−27
tilly	− 61,65	+334,45	0,1875	−2325	−2319	− 6
piègne	− 81,95	+348,95	0,1869	−2385	−2389	+ 4
s	− 66,95	+335,75	0,1875	−2325	−2320	− 5

Stations	Δ long.	Δ lat.	X_{90}	ΔX (obs.)		ΔX (calc.)
26. *Pas-de-Calais*						
Arras	− 78′,95	+399′,65	0,1836	−2715		−274[illegible]
Berck-sur-Mer . . .	− 6,35	+407,25	0,1812	−2955		−291[illegible]
Béthune	− 71,05	+414,35	0,1[illegible]	−2885		−285[illegible]
Boulogne-sur-Mer .	− 8,15	+426,05	0,180[illegible]	−3045		−[illegible]
Calais	− 24,85	+440,45	0,1799	−3085		−311[illegible]
Etaples	− 11,85	+414,45	0,1809	−2985		−29[illegible]
Cap Gris-Nez . . .	− 7,55	+435,05	0,1797	−3105		−310[illegible]
Montreuil-sur-Mer .	− 19,55	+411,35	0,1818	−2945		−29[illegible]
Saint Omer	− 48,55	+427,95	0,1808	−2995		−29[illegible]
Saint Pol	− 52,85	+405,85	0,1824	−2835		−28[illegible]
27. *Pyrénées Oriental.*						
Cerbère	−102,95	− 70,25	0,2179	+ 715		+ 7[illegible]
Céret	− 75,95	− 67,05	0,2174	+ 665		+ 65[illegible]
Perpignan (1885) . .	− 85,55	− 54,65	0,2165	+ 575	+572	
Perpignan (1887) . .	id.	id.	0,2166	+ 575		+ 5[illegible]
Perpignan (1895) . .	id.	id.	0,2164	+ 565		
Prades (1895) . . .	− 58,05	− 60,55	0,2164	+ 565		+ 57[illegible]
28. *Saône-et-Loire*						
Autun	−170,05	+200,85	0,1967	−1205		−119[illegible]
Châlon-sur-Saône . .	−208,75	+190,65	0,2001	−1065		−106[illegible]
Charolles	−169,85	+169,25	0,2011	− 965		− 95[illegible]
Louhans	−225,45	+181,05	0,2012	− 955		− 95[illegible]
Mâcon	−201,95	+162,85	0,2023	− 845		− 86[illegible]
Tournus	−206,65	+177,15	0,2011	− 965		− 95[illegible]
29. *Sarthe* . . .						
La Flèche	+ 92,85	+244,45	0,1912	−1955		−195[illegible]
Mamers	+ 66,05	+284,15	0,1885	−2225		−219[illegible]
Le Mans (1885) . .	+ 76,55	+262,45	0,1899	−2085		−205[illegible]
Sablé	+108,75	+254,05	0,1902	−2055		−205[illegible]
St Calais	+ 43,55	+258,85	0,1909	−1985		−197[illegible]
30. *Vienne*						
Châtellerault . . .	+ 54,05	+192,45	0,1953	−1545		−151[illegible]
Loudun	+ 82,55	+204,45	0,1943	−1645		−165[illegible]
Montmorillon . . .	+ 35,35	+168,25	0,1978	−1345		−130[illegible]
Poitiers (1884) . . .	+ 68,55	+177,55	0,1960	−1475	−1455	−148[illegible]
Poitiers (1898) . . .	id.	id.	0,1964	−1435		

Outre cette première vérification très satisfaisante de la formule (7), on trouve encore 34 départements *presque réguliers*, c'est-à-dire ne présentant qu'une *anomalie* sur une moyenne de 5 à 6 stations par département. On considère comme anomales les stations donnant pour la différence ΔX (obs. — calc.) une valeur absolue supérieure à 40 unités du 5[e] ordre.

Comme les autres éléments magnétiques, la *composante nord* suit une loi de distribution régulière donnée pour la France par la formule (7).

Il n'est que juste de reconnaître que le professeur Liznar a le premier fait usage de formules linéaires du type (3) pour essayer de représenter la topographie magnétique de l'Autriche-Hongrie; mais il n'a pu atteindre à la précision que ce mémoire montre une fois de plus parce qu'il ne distinguait pas, comme je le fais expressément, les anomalies et les stations régulières.

(Eingegangen 1. Oktober 1903.)

105. Über Verbindungsspektren.

Von **Eilhard Wiedemann** in Erlangen.

Die Spektren der Elemente sind in den letzten Jahren auf das eingehendste untersucht worden, während diejenigen der Verbindungen nur wenig behandelt wurden. Im folgenden möchte ich über zwei im Erlanger physikalischen Institute angestellte Untersuchungen über diesen Gegenstand kurz berichten. Die eine rührt von Hrn. Prof. Dr. G. C. Schmidt und mir[1]) selbst her und ist bisher nur an schwer zugänglicher Stelle veröffentlicht, die andere ist im vorigen Sommer von Hrn. F. Kapfer aus Bamberg ausgeführt worden; ihre Resultate sollen später ausführlich mitgeteilt werden.

Gelegentlich der Untersuchung der Elektrolumineszenz[2]) von organischen Verbindungen haben Hr. Prof. Schmidt und ich selbst auch diejenige der anorganischen verfolgt, und dabei in vielen Fällen wohl definierte Spektren erhalten. Bei einer Reihe von Substanzen trat eine eigentümliche Art von Spektren auf, die schon früher gesehen, aber nicht besonders beachtet worden ist. Sie bestehen aus einem helleren kontinuierlichen Band, über das sich einzelne, relativ dunklere Streifen überlagern, bez. aus dem sich einzelne hellere Streifen abheben. Die dunklen wie die hellen Streifen sind breit, nicht scharf begrenzt. Die Breite und Zahl ist bei verschiedenen Substanzen verschieden. Sie erinnern an die Interferenzstreifen bei Kristallplatten in teilweise polarisiertem Licht bei spektraler Zerlegung. Man kann sie gestreifte Banden nennen, sie weichen wesentlich von den kanellierten Banden ab. Ihr besonderer Bau deutet natürlich auf besondere Bewegungen der Elektronen in den Molekülen hin. Von bekannteren Spektren gehört hierher das Verbindungsspektrum des Quecksilber-

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Sitzungsber. der phys. med. Soc. zu Erlangen. 12. XI. 1895.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**. p. 88. 1895.

chlorids und -bromids. Ganz analog gebaut ist dasjenige des Quecksilberjodids, das von Jones[1]) eingehend untersucht wurde.

Vorläufig wurden von uns untersucht:

Chlorkadmium: Kontinuierliches Spektrum von 630 bis in das Blau hinein, zeigt keine Maxima und Minima.

Bromkadmium: Kontinuierliches Spektrum mit viel Grün und Blau und wenig Rot.

Jodkadmium, hellweiß mit einem Strich ins Blaue: Kontinuierliches Spektrum im Rot, Gelb — Grün, intensiv bis 510, schwach bis 470 $\mu\mu$.

Im Rot tritt aber bei 632—620 ein dunkler Streifen auf, im Gelb ist ein schwaches Minimum im kontinuierlichen Spektrum. Neben den Banden sah man bei dem Kadmiumjodid einzelne Kadmiumlinien.

Chlorblei: Leuchtet hell grünblau, zeigt von 575—480 ein Streifenspektrum mit einem Helligkeitsmaximum bei 620.

Jodblei: Kontinuierliches Spektrum intensiv von 575 bis 480, dann schwach bis 455, kein Streifenspektrum.

Bei Chlorblei tritt besonders beim Einschalten von Funkenstrecken, bei Jodblei stets sehr hell eine Linie bei 438 auf.

Zinkchlorid leuchtet hellweiß: Kontinuierliches Spektrum, wenig Rot und Gelb, sehr hell im Grün, ziemlich hell im Blau. Bei Einschaltung von Funkenstrecken treten die zuerst nur schwachen Zinklinien intensiv hervor.

Ich wende mich jetzt zu der *zweiten* Untersuchung. Der Grund dafür, daß unsere Kenntnis der Verbindungsspektren noch so wenig entwickelt ist, dürfte neben sonstigen experimentellen Schwierigkeiten vor allem in der an sich schon geringen Lichtstärke der auftretenden Banden liegen, die mit zunehmender Dispersion, da wir es nicht stets mit scharf begrenzten Linien zu tun haben, entsprechend weiter abnimmt.

Eine gelegentliche Beobachtung über das Spektrum der Effektbogenlampen ergab, daß wir hier ein charakteristisches Verbindungsspektrum vor uns haben. Ich habe Hrn. Kapfer veranlaßt, daran anknüpfend weitere Untersuchungen auszuführen.

Die Effektkohlen wurden im Laboratorium selbst her-

1) A. C. Jones, Wied. Ann. **62.** p. 30. 1897. Dort ist auch die von uns benutzte Versuchsanordnung beschrieben.

gestellt. Eine gewöhnliche Dochtkohle wurde ausgebohrt und in den Hohlraum ein Gemisch von dem zu untersuchenden Salz und Kohlenpulver hineingestopft. Füllungen ohne Zusatz von Kohlenpulver geben unregelmäßig brennende Flammenbogen. Untersucht wurden die Haloidverbindungen des Calcium, Strontium und Barium, sowie deren Oxyde. Im ersten Falle

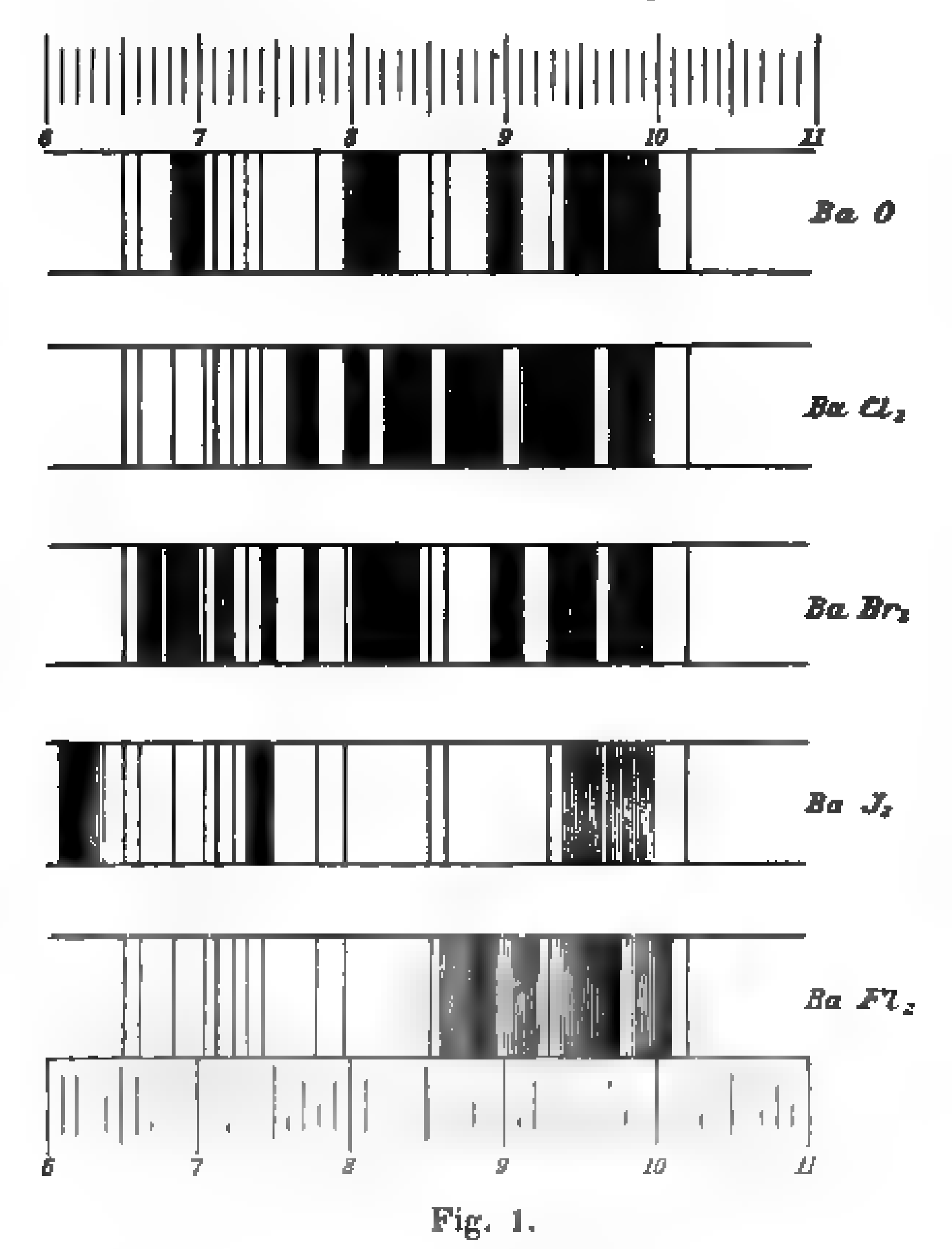


Fig. 1.

wurde dem Gemische von Kohle und Salz vielfach noch das entsprechende Halogensalz des Ammonium zugesetzt, um den Dissoziationsgrad der Metallverbindung möglichst herunterzudrücken. Bei den Fluorverbindungen ist dies freilich nicht unbedingt nötig.

Die Spektren wurden bei kleinerer und größerer Dispersion (Prismen und Gitter) untersucht und zwar entweder direkt oder mittels photographischer Aufnahmen.

Resultate:

1. Am leichtesten zu erhalten sind die Spektren der Fluoride. Ein Zusatz des entsprechenden Ammoniumsalzes bewirkt für sehr lange Zeit ein konstantes Spektrum. Ähnliches Verhalten zeigen die Chloride. Sehr große Schwierigkeiten bereiten aber die Jodide und Bromide von Ca und Sr.

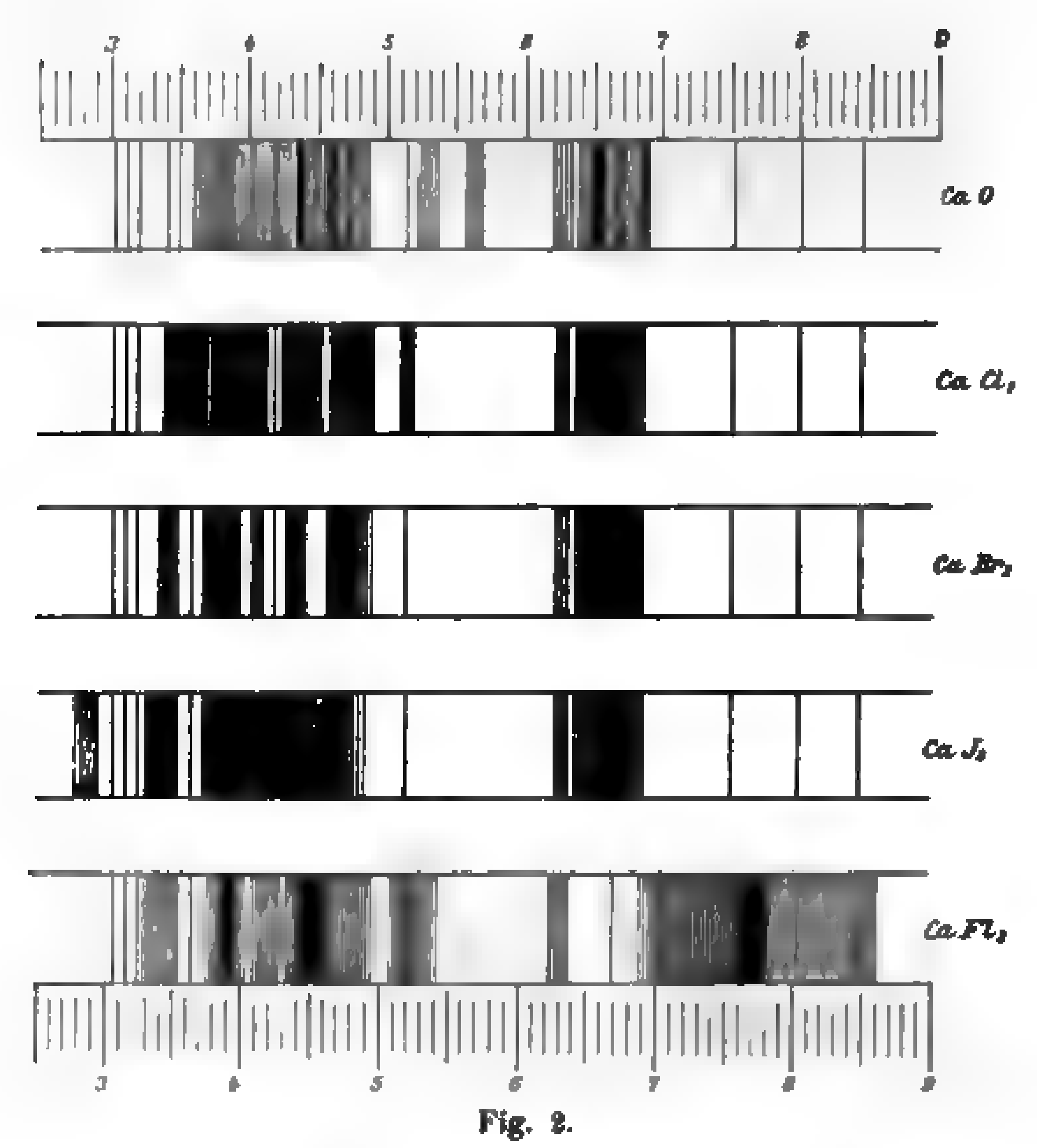


Fig. 2.

Hier macht sich schon nach einigen Minuten eine teilweise Darüberlagerung des Oxydspektrums bemerkbar, so daß die Untersuchungen nur mit frisch gestopften Kohlen auszuführen sind.

BaJ_2 und $BaBr_2$ sind viel stabiler als CaJ_2, $CaBr_2$ und SrJ_2, $SrBr_2$.

2. Eine nach den Beobachtungen bei mäßiger Dispersion

hergestellte Zeichnung der Verbindungsspektra geben die Figuren 1—3. Den Skalenteilen entsprechen folgende Wellenlängen:

2 = 6920	5 = *D*-Linie	8 = 5260
3 = 6520	6 = 5642	9 = 5100
4 = 6184	7 = 5444	10 = 4962

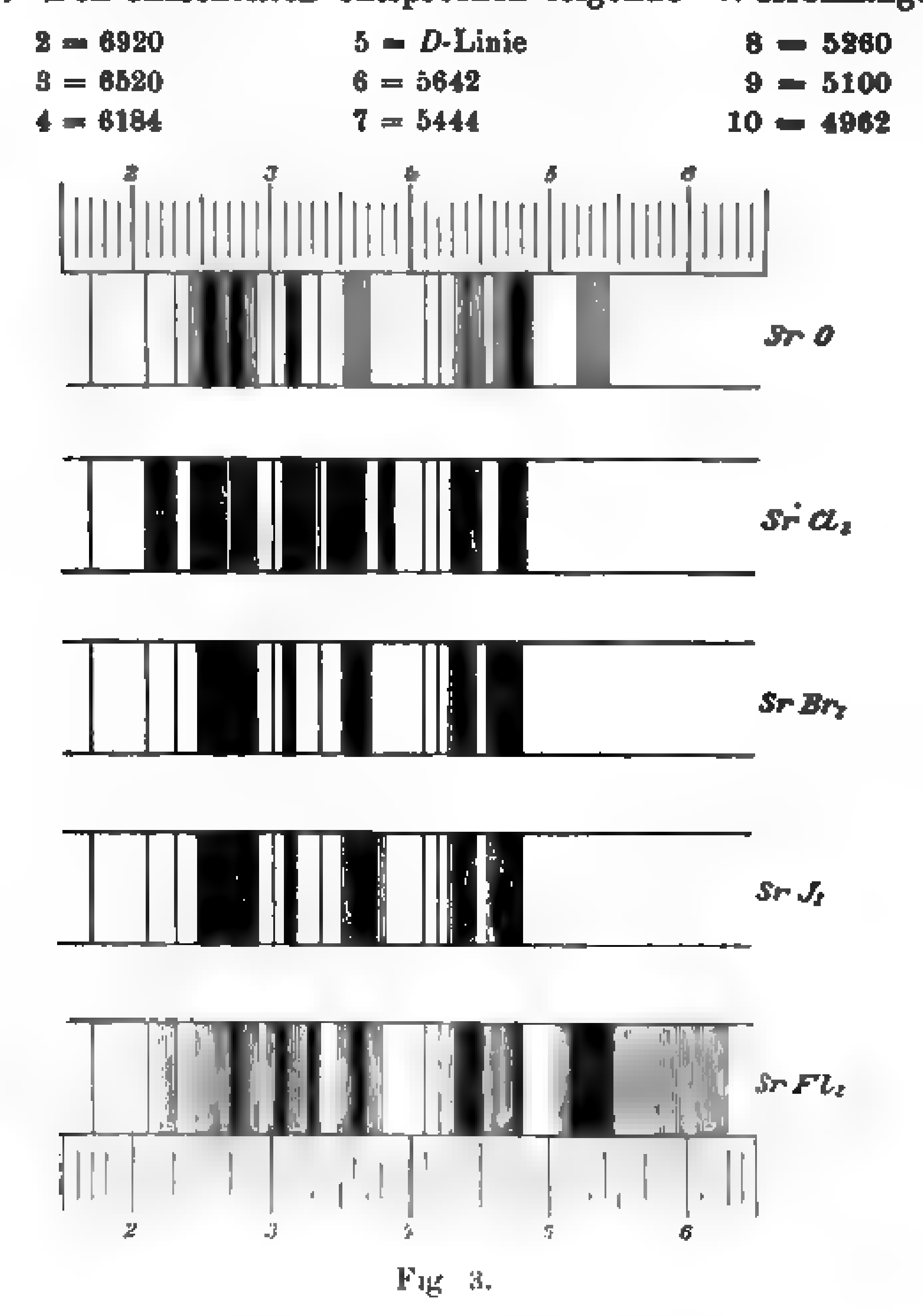


Fig. 3.

3. Im Flammenbogen zeigen die samtlichen in den Figg. 1, 2 u. 3 aufgeführten Verbindungen neben den stets auftretenden Metalllinien besondere Bandengruppen, die der Verbindung zuzuschreiben sind, denn es zeigen sowohl die Spektren der Haloidverbindungen desselben Metalls als auch dieselben Haloide verschiedener Metalle vollkommen verschiedenen Bau der Banden.

4. Wenigstens in den bis jetzt untersuchten Verbindungen scheint die Schärfe der Banden sowohl als auch ihre Lichtstärke

mit der chemischen Stabilität zu wachsen. Typische Beispiele hierfür liefern die sehr lichtstarken Spektra der Fluoride und Chloride der drei Metalle.

Die Spektren der Oxyde zeigen im Gegensatz hierzu mehr oder weniger helle, *gleichmäßige* Streifen.

Die Spektren der Bromide und Jodide zeigen ähnlichen Bau. Abweichend ist das Verhalten von BaJ_2 und $BaBr_2$, die helle, scharfe Banden zeigen.

5. Die Auflösbarkeit der Banden in Linien scheint ebenfalls durch das Haloid mitbestimmt zu werden. Die Banden der Fluoride von Ba, Ca und Sr zeigten sich im Spektrum zweiter und dritter Ordnung deutlich aus Linien zusammengesetzt; bei den übrigen Haloiden konnte mit der bis jetzt angewendeten auflösenden Kraft ein ähnliches Verhalten nicht konstatiert werden. Die Oxydbanden scheinen sich in einzelne kleinere Streifen auflösen zu lassen. Die breite grüne Bande im Spektrum CaO (zwischen den Wellenlängen 5568 und 5469) erwies sich aus Doppellinien und Triplets zusammengesetzt.

6. Aus den Untersuchungen der photographisch aufgenommenen Spektren der Fluoride der drei Metalle ergab sich, daß die Art der *Zusammensetzung der Banden aus einfachen Linien oder Doppellinien bez. Triplets* nicht an ein bestimmtes Halogen gebunden ist. So z. B. bestehen sämtliche Banden im Spektrum von $BaFl_2$ aus einzelnen scharfen Linien; im Spektrum von $CaFl_2$ besteht die helle abschattierte grüne Bande (zwischen den Wellenlängen 5468 und 5294) aus lauter Doppellinien, alle anderen Banden aus einfachen Linien.

7. Von A. Mitscherlich sind bestimmte Regeln für die Verschiebung der Banden beim Übergang vom Chlorid zum Bromid und Jodid desselben Metalls und beim Übergang von der Halogenverbindung des Ca zur entsprechenden des Ba und Sr aufgestellt; wegen der von uns angewendeten größeren Dispersion und der durch die Temperatur des Bogens bedingten deutlicheren Sichtbarkeit dürfte sich ein Vergleich erst anstellen lassen, nachdem die Zusammensetzung der einzelnen Banden aus Linien genauer festgelegt ist, was in einer demnächst vorzunehmenden Untersuchung geschehen soll.

Erlangen, Physik. Institut, September 1903.

(Eingegangen 1. Oktober 1903.)

106. Einige Bemerkungen über die Beziehung zwischen künstlicher Doppelbrechung und Elastizität.

Von **Walter König** in Greifswald.

1. Ich habe in Drudes Annalen [1]) die verschiedenen und zum Teil verwickelten Formen beschrieben, in denen infolge des Zusammenwirkens von Zug- oder Druckspannungen und scherenden Kräften die künstliche Doppelbrechung in gebogenen Glasplatten auftritt. Um die Beziehung zwischen der durch Zug- und der durch Schubspannung hervorgerufenen Doppelbrechung an einem einfacheren Falle zu prüfen, hatte ich schon früher eine Reihe von Versuchen an Gelatinelösungen angestellt, über die ich im folgenden berichten möchte.

Gelatinelösungen sind wegen ihrer geringen Starrheit zu derartigen Versuchen sehr geeignet. Man kann nicht bloß Dehnungen, sondern auch einfache Schiebungen an Blöcken aus erstarrter Gelatinelösung in bequem meßbarer Weise hervorbringen und die optische Wirkung dieser Deformationen untersuchen. Um bei der Anwendung dieser Gelatinepräparate den störenden Einfluß der Verdunstung des Lösungswassers und des allmählichen Eintrocknens des Präparates zu vermeiden, habe ich die Gelatine nicht einfach in Wasser aufgelöst, sondern in wässeriger Glycerinlösung von solcher Konzentration, daß die Dampfspannung dieser Lösung etwa der mittleren absoluten Feuchtigkeit des Beobachtungsraumes entsprach. Derartige Gelatinepräparate haben außerdem den Vorteil einer wesentlich größeren Festigkeit. Um ferner bei der optischen Untersuchung den Einfluß der natürlichen Drehung der Gelatine zu vermeiden, wurde der Lösung der linksdrehenden Gelatine so viel rechtsdrehender Rohrzucker zugesetzt, daß sich die beiden Drehungen gerade aufhoben, eine Wirkung, die allerdings nur für eine bestimmte Temperatur zu erreichen war, da die Temperaturkoeffizienten der beiden Drehungen sehr verschieden sind. Aus einer in der Wärme

1) W. König, Ann. d. Phys. 11. p. 842—866. 1903.

hergestellten Gelatinelösung dieser Zusammensetzung wurden gleichzeitig zwei flache Klötze gegossen, in Kästen, die, um allseitig glatte Flächen zu haben, aus Glasplatten zusammengekittet waren.

2. Der eine Klotz, von länglich rechteckiger Gestalt, war mit seinen kurzen Schmalseiten direkt an Holzklötze von gleicher Dicke und Breite angeschmolzen. Er wurde nach dem Erstarren allseitig von den Glasplatten losgelöst und mit Hilfe des einen Holzklotzes vertikal nach unten hängend befestigt. Der untere Holzklotz wurde darauf mit einem Halter fest verbunden, der an einer vertikalen Führung verschiebbar war. Mit seiner Hilfe konnte der Gelatineklotz zusammengedrückt oder gedehnt und durch Festklemmen des Halters im deformierten Zustande festgehalten werden. An diesem Klotze wurde die durch Dehnung hervorgerufene Doppelbrechung untersucht und mit der Größe der Dehnung verglichen. Als Ausgangspunkt für diese Messungen sollte natürlich derjenige Zustand genommen werden, in dem die Gelatine keinerlei Spannung und entsprechend keinerlei Doppelbrechung besaß. Die Beobachtung ergab aber, daß dieser Zustand nicht in dem ganzen Klotz, sondern nur in einer horizontalen Schicht zu erreichen war. Über dieser Schicht war die Gelatine infolge ihres Eigengewichtes in gedehntem, darunter in zusammengedrücktem Zustande. Es wurden nun in der Mitte der dem Beobachter zugewandten breiten Fläche des Gelatineklotzes zwei feine Marken (kurze Stückchen eines sehr dünnen Drahtes) im Abstand weniger Millimeter übereinander auf der Oberfläche der Gelatine angebracht. Die Länge des Klotzes wurde bei Beobachtung mit weißem Licht zwischen gekreuzten Nicols so reguliert, daß der neutrale schwarze Streifen genau zwischen jenen Marken lag, und alsdann der Abstand der Marken mit einem horizontalen Mikroskop mit Okularskala gemessen. Die weiteren Beobachtungen wurden bei Na-Licht angestellt. Entweder bei gekreuzten oder bei parallelen Nicols wurde der Klotz so lange gedehnt, bis abermals ein dunkler Streifen zwischen den Marken lag, und jedesmal wurde der zugehörige Markenabstand gemessen. Bedeuten L_0 und L die Abstände im neutralen und im gedehnten Zustande, so ist $l = L - L_0 / L_0$ die relative Dehnung, welche einen Gangunterschied von einer halben oder einer ganzen

Wellenlänge hervorbringt, je nachdem die Beobachtung mit parallelen oder gekreuzten Nicols gemacht war.

3. Der andere Klotz wurde nur an den vier Schmalseiten von den Glasplatten befreit. An den breiten Flächen wurden die Glasplatten als Angriffsflächen für die scherenden Kräfte belassen. Der Klotz wurde horizontal gelagert; die untere Glasplatte, auf einer vollkommen festen Unterlage festgekittet, die obere an einer Schlittenvorrichtung befestigt, die gestattete, sie mittels einer Mikrometerschraube parallel zur unteren Platte und zu den längeren Schmalseiten des Klotzes zu verschieben. Diese Verschiebung rief, wenigstens in der Mitte des Klotzes, die Erscheinungen einer reinen einfachen Scherung hervor und dementsprechend eine Doppelbrechung, deren Achsen unter 45° zur Schiebungsrichtung, bez. zu den Grundflächen des Klotzes geneigt waren. Um die Größe der Schiebung zu messen, wurde entweder die Verschiebung einer mit der oberen beweglichen Platte fest verbundenen Marke auf einer mit der unteren ruhenden Platte fest verbundenen Skala abgelesen, oder es wurden auch hier auf der dem Beobachter zugewandten Schmalseite des Klotzes zwei feine Marken in geringem Abstande übereinander angebracht und ihr Abstand sowie ihre Verschiebung gegeneinander mit einem horizontalen Mikroskope gemessen; ist A die Höhe des Klotzes bez. der Abstand der Marken, S die gemessene Verschiebung, gerechnet von der neutralen Lage aus, so ist $S/A = s$ die Größe der Schiebung. Besondere Stellschrauben gestatteten die Aufstellung und Befestigung des Klotzes so zu regulieren, daß er sich ursprünglich in völlig spannungsfreiem Zustande befand. Die Größe der Schiebung wurde wieder so gewählt, daß der Gangunterschied der Doppelbrechung gerade eine halbe oder eine ganze Wellenlänge betrug.

4. Ich leite zunächst die Formeln für die beiden Arten der Doppelbrechung ab, indem ich von den Neumannschen Formeln ausgehe [1])

$$v_x = v + q\alpha + p\beta + p\gamma,$$
$$v_y = v + p\alpha + q\beta + p\gamma,$$
$$v_z = v + p\alpha + p\beta + q\gamma.$$

1) Vgl. W. König, Ann. d. Phys. 4. p. 33. 1901.

Die Z-Achse liege in der Richtung des durchfallenden Lichtes.

Im Falle der Dehnung sei die X-Achse die Dehnungsachse. Es sei $\alpha = l$. Dann ist $\beta = \gamma = -\mu l$, wenn μ das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation bedeutet, also

$$v_y - v_x = (p - q)(1 + \mu) l.$$

Ist D_d die Dicke der Platte im neutralen Zustande, so ist sie bei der Dehnung l $D_d' = D_d(1 - \mu l)$. Endlich ist die Gangdifferenz $\varDelta_d$, wenn T die Schwingungsdauer des Lichtes, v_0 die Geschwindigkeit, λ_0 die Wellenlänge im leeren Raum und N den Brechungsexponenten der Gelatine bedeuten:

$$\varDelta_d = \frac{D_d}{T}\left(\frac{1}{v_x} - \frac{1}{v_y}\right)(1 - \mu l),$$

$$= \frac{D_d N^2}{\lambda_0 v_0}(p - q)(1 + \mu) l (1 - \mu l).$$

Im Falle der Schiebung werde entsprechend die Richtung der größten Dehnung als X-Achse, die der größten Zusammendrückung als Y-Achse genommen. Dann ist $\alpha = -\beta = \frac{1}{2} s$ und $\gamma = 0$. Folglich

$$v_y - v_x = 2(p - q)\alpha = (p - q) s$$

und wenn D_s die Dicke der Platte für diesen Fall bedeutet, und $\varDelta_s$ die Gangdifferenz, so ist

$$\varDelta_s = \frac{D_s N^2}{\lambda_0 v_0} . (p - q) s.$$

Bezeichne ich wie früher[1]) das Verhältnis der durch eine Dehnung hervorgebrachten Differenz der Brechungsexponenten zur relativen Dehnung als spezifische Doppelbrechung (G), so ergibt sich diese Größe aus den Dehnungsversuchen ohne weiteres:

$$G = \frac{\lambda_0 \varDelta_d}{D'_d l} = \frac{N^2}{v_0}(p - q)(1 + \mu).$$

Die Schiebungsversuche dagegen ergeben als Verhältnis der Differenz der Brechungsexponenten zur Größe der Schiebung eine Zahl G_0, welche sich von der Größe G um den Faktor $(1 + \mu)$ unterscheidet:

$$G = G_0(1 + \mu).$$

1) l. c. p. 19.

5. Ist μ bekannt, so läßt sich die Richtigkeit dieser Beziehungen an den Beobachtungen prüfen. Für erstarrte Gelatinelösungen kann man nach den übereinstimmenden Ergebnissen verschiedener Forscher[1]) $\mu = 0,5$ setzen. Dann muß also $G = \frac{3}{2} G_0$ sein. Ich habe in der oben beschriebenen Weise an vier Paaren von Gelatinepräparaten verschiedener Konzentration die Größe G_0 und G gemessen und folgende Werte erhalten:

$G_0 =$	$G =$	$\frac{3}{2} G_0 =$	Diff.:
0,000 149	0,000 245	0,000 224	+ 21
0,000 157	0,000 229	0,000 235	− 6
0,000 104	0,000 143	0,000 156	− 13
0,000 147	0,000 185	0,000 220	− 35

Abgesehen von der letzten Messungsreihe, die eine größere Abweichung aufweist, ist die Übereinstimmung der Zahlen eine befriedigende und kann wohl als Beweis für die Gültigkeit der abgeleiteten Beziehungen gelten, zumal die Differenzen teils positiv, teils negativ sind. Die Unsicherheit der Messungen liegt vor allem in dem Verhalten der Gelatine, die einerseits nach dem Gießen ihre Eigenschaften eine Zeitlang ändert, andrerseits während der Beobachtungen dem Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes der umgebenden Luft ausgesetzt ist.

6. Umgekehrt, gibt man die Übereinstimmung der Beobachtungen zu, so folgt daraus die Richtigkeit des angenommenen Wertes von μ. So würde im Mittel aus den drei ersten Beobachtungsreihen für μ der Wert 0,493 folgen. Wäre es also möglich, die beiden Werte G_0 und G für eine Substanz mit größerer Genauigkeit zu ermitteln, so wäre damit eine neue Methode zur Bestimmung der Elastizitätszahl μ gegeben. Allerdings ist die Kenntnis von μ bereits erforderlich, um die Größe G zu ermitteln, da die Dicke der durchstrahlten Schicht wegen der Querkontraktion mit dem Faktor $(1 - \mu\, l)$ zu berichtigen ist. Doch kommt μ hier nur im Korrektionsglied vor, und es würde genügen einen angenäherten Wert dafür zu setzen.

7. Die durch Scherung hervorgerufene Doppelbrechung wird in origineller Weise in der Gelatine selber sichtbar in-

1) E. Wiedemann, Verhandl. d. phys. Gesellsch. z. Berlin p. 45. 1884; R. Maurer, Wied. Ann. 28. p. 628. 1886.

folge der Eigentümlichkeit der Gelatine, wie ein trübes Mittel das Licht zu zerstreuen und zu polarisieren. Man läßt zu diesem Zwecke das starke Strahlenbündel einer elektrischen Lampe nach dem Durchgange durch ein Nicolsches Prisma parallel zu den breiten Grundflächen durch den Gelatineklotz hindurchgehen und betrachtet die Gelatine in der zum einfallenden Lichtstrahl senkrechten Richtung durch eine der auf den Grundflächen haftenden Glasplatten. Schwingt das einfallende Licht in der durch den einfallenden Strahl und die Beobachtungsrichtung gegebene Ebene, so erscheint die Gelatine im undeformierten Zustande dunkel. Verschiebt man nunmehr die Grundflächen gegeneinander und macht die Gelatine dadurch doppelbrechend, so erhellt sich die Gelatine und zeigt die Interferenzfarben der Doppelbrechung in Form von Streifen, die der vorderen Grenzfläche, durch die das Licht eintritt, parallel laufen und ihr um so näher rücken, je größer die Schiebung ist. Die polarisierende Wirkung der Diffusion des Lichtes in der Gelatine ersetzt den Analysator in derselben Weise, wie bei den schönen Versuchen von Lallemand [1]), die kürzlich von Umow [2]) wiederholt worden sind, und bei der vor kurzem von Schmauss [3]) angegebenen Versuchsanordnung.

8. Die elastischen Deformationen isotroper Körper lassen sich bekanntlich auf zwei Grundformen, auf räumliche Dilatationen und auf Schiebungen zurückführen und dementsprechend durch die beiden Konstanten k und n, den Kompressionsmodul und den Starrheitsmodul darstellen. Will man den Einfluß elastischer Deformationen auf das optische Verhalten der Körper in möglichst einfacher und unmittelbarer Weise charakterisieren, so empfiehlt es sich, auch dafür die beiden Konstanten so zu wählen, daß die eine das Verhältnis der durch eine räumliche Dilatation hervorgerufenen Änderung des Brechungsexponenten zur Größe der räumlichen Dilatation, die andere das Verhältnis der durch eine Schiebung hervorgerufenen Differenz der Brechungsexponenten zur Größe der Schiebung darstellt. Die erste Konstante möge mit K_0 bezeichnet werden, die zweite ist die oben bereits eingeführte Konstante G_0, die sich

1) C. Lallemand, Compt. rend. **69.** p. 189—193. 1869.

2) N. Umow, Ann. d. Phys. **2.** p. 75. 1900.

3) A. Schmauss, Ann. d. Phys. **10.** p. 658. 1903.

aus der durch die gewöhnlichen Dehnungsversuche zu ermittelnden Größe der spezifischen Doppelbrechung G durch Division mit $(1 + \mu)$ berechnen läßt. Diese Konstanten würden offenbar den einfachsten Ausdruck des Tatsächlichen darstellen. Die Größen p und q des Neumannschen Ansatzes würden sich aus ihnen nach den Formeln

$$K_0 = -\frac{1}{8}(2p + q)N \quad \text{und} \quad G_0 = \frac{N^2}{v_0}(p - q)$$

berechnen lassen. In jüngster Zeit hat W. Voigt[1]) eine Theorie der Erscheinungen auf Grund der spezielleren Vorstellungen der Elektronentheorie zu entwickeln versucht. Die von ihm eingeführten Konstanten P und P' würden zu den Größen K_0 und G_0 in den folgenden Beziehungen stehen:

$$K_0 = -\frac{N^2 - 1 + \frac{1}{3}(P + 2P')}{2N} \quad \text{und} \quad G_0 = \frac{P' - P}{2N}.$$

Greifswald, September 1903.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 6. p. 467. 1901.

(Eingegangen 1. Oktober 1903.)

107. Über die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers.

Von G. Bredig und J. Weinmayr in Heidelberg.

Seit Thénard und Schoenbein ist es bekannt, daß gewisse Metalle, wie Platin, Palladium, Gold, Silber, Quecksilber eine eigentümliche zerlegende Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ ausüben. Dabei ist meistens keine *dauernde* chemische Umsetzung des betreffenden Metalles mit dem Wasserstoffsuperoxyd nach Äquivalentgewichten zu bemerken, die Metalle bleiben dabei häufig scheinbar unverändert, so daß Berzelius und Schoenbein diese besondere chemische Wirkung gewisser, selbst dabei unveränderter Stoffe eine „*katalytische*" nannte. Nach Ostwald ist die Katalyse als Erhöhung der *Reaktionsgeschwindigkeit* aufzufassen.

I. Versuche mit bekannten metallischen Quecksilberoberflächen.

Übergießt man eine Quecksilberoberfläche mit reiner wässeriger 1 % Wasserstoffsuperoxydlösung, so kann man bei 25° im Thermostaten die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bequem messen, indem man von Zeit zu Zeit Proben zieht und das noch unzersetzte Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat titriert. Sorgten wir durch eine geeignete Rührvorrichtung dafür, daß bei konstanter Grenzfläche zwischen Quecksilber und H_2O_2-Lösung letztere immer gut durchgemischt wurde, so erhielten wir unter Einhaltung gewisser Kautelen[1]) unter gleichen Umständen übereinstimmende Werte der Reaktionsgeschwindigkeit, wie folgende Versuche in Tabelle 1 zeigen, in welchen bedeuten: *O* die Oberfläche des von der Superoxydlösung bedeckten Quecksilbers in Quadratzentimetern, t_{50} die

1) Wegen derselben muß auf die Dissertation des einen von uns: J. Weinmayr: Die Quecksilberkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds, Heidelberg 1903, verwiesen werden.

Reaktionsdauer in Minuten für 50 Proz. chemischen Umsatzes des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds:

Tabelle 1.

O	t_{50}	$O \times t_{50}$
60,81 cm²	34′	20,7 . 10²
	34	20,7
	33	20,1
	33	20,1
47,03	45	21,2
	44	20,7
	44	20,7
	43	20,2
34,61	58	20,1

Wie man sieht, ist unter gleichen Bedingungen die Umsetzungszeit umgekehrt proportional der Oberflächengröße des katalytisch wirkenden Quecksilbers. Dieses Gesetz gilt auch in folgender Reihe der Tabelle 2 mit etwas anderen Umständen (Vorbehandlungsdauer mit H_2O_2 etc.). Die Proportionalitätskonstante unter diesen neuen Umständen ist zwar auch eine etwas andere, aber von derselben Größenordnung:

Tabelle 2.

O	t_{50}	$O \times t_{50}$
60,81	44	26,8 . 10²
47,03	49	23,0
	49	23,0
34,61	67	23,2
19,24	120	23,1
	117	22,5

In einer dritten Versuchsreihe ging die Konstante auf $17{,}7 \,.\, 10^2$ herunter, aber auch hier war die umgekehrte Proportionalität zwischen t_{50} und O vorhanden.

Wir können aber sagen: *Unter gleichen Umständen ist die Zeitdauer gleichen chemischen Umsatzes für die Reaktion* $2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$ *der Größe der katalysierenden* Hg-*Oberfläche umgekehrt proportional.*

Diesen Satz werden wir nun zur Bestimmung der unbekannten Oberfläche äußerst kleiner aber bekannter Quecksilbermassen in feinster Verteilung benützen, wie sie in sogenannten „*kolloidalen*“ Lösungen vorliegt.

II. Wirkung von Quecksilber in kolloidalen Lösungen.

Der eine von uns hat bereits in Gemeinschaft mit Reinders und mit Ikeda[1]) eine eigentümliche Art der Quecksilberkatalyse des H_2O_2 mitgeteilt.

Äußerst verdünnte alkalische $HgCl_2$-Lösungen wirken nur sehr langsam auf H_2O_2 katalytisch ein, ebenso wie in gewissen äußersten Verdünnungen alkalische, durch elektrische Zerstäubung hergestellte kolloidale Goldlösungen relativ nur noch ziemlich langsam wirken. Mischt man aber beide, so tritt eine sehr viel rapidere Katalyse des H_2O_2 ein. Es hat sich ferner zeigen lassen, daß die bekannte Reduktion von $HgCl_2$ durch alkalisches H_2O_2 zu Quecksilber erheblich beschleunigt wird durch den Zusatz von kolloidaler Goldlösung. So ist die obige Wirkung des Gemisches dadurch erklärlich, daß erst in Gegenwart des Goldes von dem alkalischen H_2O_2 metallisches Quecksilber aus der Sublimatlösung niedergeschlagen wird und nun erst *dieses Quecksilber die kolloidalen Goldteilchen umhüllend, als intensiver* H_2O_2*-zersetzender Katalysator wirkt.*[2])

Beispiel: In 30 ccm Wasser waren gelöst:

im *Nullversuch*: 0,00003 g Au-Kolloid, 0,013 g NaOH, 0,015 g H_2O_2
Anfangstitre: 10,90 ccm $KMnO_4$-Lösung
bei 25°00 nach 100′ Minuten: 7,33 „ „ „

Parallelversuch: + 0,00003 $HgCl_2$, sonst wie im Nullversuch.
Anfangstitre: 10,00 ccm $KMnO_4$-Lösung
bei 25°00 nach 3′ Minuten bereits alles H_2O_2 zersetzt, Titre 0.00.

III. Bestimmung der kolloidalen Schichtdicke durch Messung der katalytisch aktiven Oberflächengröße.

Bestimmen wir also in einer solchen kolloidalen alkalischen Au-Lösung mit bekanntem Gehalte an Quecksilber die Umsetzungszeit von darin katalysiertem Wasserstoffsuperoxyd und stellen wir in einem Parallelversuche andrerseits fest, wie groß unter gleichen Umständen eine gewöhnliche Oberfläche O_x metallischen Quecksilbers sein muß, um dieselbe katalytische Umsetzungsdauer zu bewirken, so können wir annehmen, daß

---

1) G. Bredig u. W. Reinders, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. p. 339. 1901. — Derselbe und K. Ikeda, l. c. **37**. 1. 1901.

2) *Anmerkung:* Das Sublimat verhält sich also zum Gold wie in der Fermentchemie Pawlows Trypsinogen zur Enterokinase. Vgl. G. Bredig, Anorganische Fermente (2. Aufl.). 1904.

das Quecksilber im *kolloidalen* Systeme *dieselbe* Oberfläche O_x besitzt, wie das *gewöhnliche*, gleich wirkende Quecksilber, und wir können somit aus der angewandten Masse des gefällten kolloidalen Quecksilbers und seiner so ermittelten Oberfläche O_x einen wenigstens annähernden Schluß auf die Größenordnung seiner *Schichtdicke* machen. Nach diesem Prinzip wurden folgende Vergleichsversuche gemacht:

Die *kolloidale Mischung* enthielt in 30 ccm Wasser: $HgCl_2$ 0,000027 g, also Hg 0,00002 g, kolloid. Au 0,00003 g, NaOH 0,00001 g, H_2O_2 0,03 g.

Bei 25° war $t_{50} = 41'$.

Beim *Parallelversuch mit metallischem Quecksilber* unter gleichen Umständen wurde dieselbe Alkalimenge und eine Oberfläche O_{met} von 47,03 cm² angewandt.

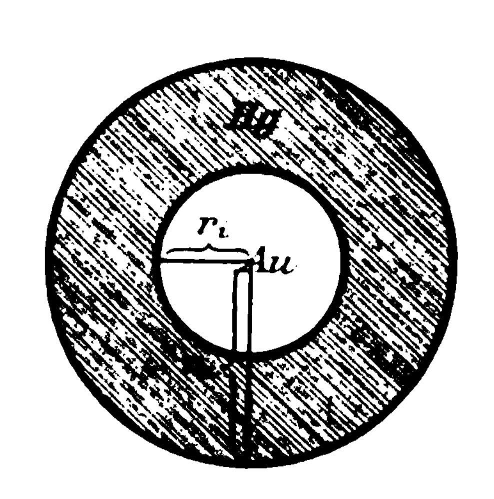
Bei 25° war $t_{50} = 49'$.

Nach dem oben festgestellten Proportionalitätsgesetz haben wir also:

$$O_x . 41 = O_{met} . 49 = 47,03 . 49$$

$$O_x = \frac{47 . 49}{41} = 56 \text{ cm}^2 .$$

Die angewandten 0,00002 g *kolloidales Quecksilber haben also eine katalytisch wirksame Oberfläche von* 56 cm². Denken wir uns diese geringe Quecksilbermasse von 2.10^{-5} g als ebene, nur einseitig benetzte, dünne, parallelepipedische Schicht oder Haut ausgebreitet, so hätte sie also eine Dicke von nur 3.10^{-8} cm, also die sogenannte *molekulare* Größenordnung.



Jedoch kann man hier den Einwand machen, daß ja das Quecksilbermetall nicht als *ebene* Schicht, sondern als ein gekrümmter Kugelmantel Hg (Figur) die kugelförmig anzunehmenden kolloidalen Goldkerne Au umhüllt. Bezeichnet r_a den „äußeren“ Gesamtradius der Kugel und r_i den Radius des inneren Goldkernes, dann ist die Schichtdicke d des Quecksilbermantels, der die Goldkerne umhüllt,

(1) $$d = r_a - r_i .$$

Zur Bestimmung von r_a besitzen wir aber folgende Gleichungen:

$$(2) \qquad \sum v = \frac{g_{Hg}}{s_{Hg}} + \frac{g_{Au}}{s_{Au}} = n \frac{4}{3} r_a^3 \pi$$

$$(3) \qquad \sum O = O_x = n \cdot 4 r_a^2 \pi .$$

Σv bedeutet das Gesamtvolumen aller vorhandenen Goldkugeln oder „Kerne", vermehrt um das Volumen des darauf niedergeschlagenen Quecksilbers, g_{Hg} und s_{Hg} Masse und spezifisches Gewicht des vorhandenen Quecksilbermetalles, g_{Au} und s_{Au} dieselben Größen für Gold, n die Anzahl der vorhandenen Goldkerne und damit auch der aus Quecksilbermantel und Goldkern gebildeten Kugeln, r_a den mittleren Radius dieser Kugeln, $\Sigma O = O_x$ die aus metallischem Quecksilber bestehende Gesamtoberfläche dieser Kugeln, die gleichzeitig die katalytisch wirksame Oberfläche O_x unseres Versuches ist. Durch Eliminieren von n erhalten wir aus Gleichung (2) und (3)

$$(4) \qquad r_a = \frac{3\left(\frac{g_{Hg}}{s_{Hg}} + \frac{g_{Au}}{s_{Au}}\right)}{O_x} .$$

In dieser Gleichung (4) ist r_a aus lauter im obigen Versuch bekannten Größen berechenbar. Wir erhalten so mit $g_{Hg} = 2.10^{-5}$ g; $s_{Hg} = 13{,}6$; $g_{Au} = 3.10^{-5}$ g; $s_{Au} = 19{,}2$; $O_x = 56$ cm² für den mittleren Radius r_a der kolloidalen Quecksilbergoldkügelchen

$$(5) \qquad r_a = 1{,}6 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Wir können nun noch einen Schritt weiter gehen: Zwar wird das Quecksilber allmählich in den Goldkern eindringen und sich damit legieren, jedoch können wir wenigstens wohl für die erste Zeit annehmen, daß der Kugelmantel in der Figur in der Hauptsache noch aus dem vorhandenen Quecksilber g_{Hg}, der Kugelkern aus dem vorhandenen Gold g_{Au} bestehe. Dann können wir die Dicke $d = r_a - r_i$ des Quecksilbermantels berechnen nach folgenden Gleichungen:

$$(6) \qquad \frac{g_{Au}}{s_{Au}} = n \cdot \frac{4}{3} \pi r_i^3 ,$$

$$(7) \qquad \frac{g_{Hg}}{s_{Hg}} = n \cdot \frac{4}{3} \pi (r_a^3 - r_i^3) .$$

Aus Gleichung (6) und (7) ergibt sich:

$$r_a = r_i \sqrt[3]{\frac{g_{Hg} \cdot s_{Au}}{g_{Au} \cdot s_{Hg}} + 1}\,. \tag{8}$$

Aus (1) und (8) erhalten wir für die Schichtdicke des Kugelmantels aus katalytisch wirksamem Quecksilber:

$$d = r_a \left(1 - \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{g_{Hg} \cdot s_{Au}}{g_{Au} \cdot s_{Hg}} + 1}} \right). \tag{9}$$

Auf der rechten Seite der Gleichung stehen wieder durch den Versuch bekannte Größen. Setzen wir für $r_a = 1{,}6 . 10^{-7}$ cm nach Gleichung (5), so erhalten wir mit den gleichen Versuchsdaten $g_{Hg} = 2.10^{-6}$ g; $s_{Hg} = 13{,}6$; $g_{Au} = 3.10^{-5}$; $s_{Au} = 19{,}2$ *für die Dicke der wirksamen Quecksilberschicht* $d = 3.10^{-8}$ *cm. Die Quecksilberhaut besitzt also in unserem Versuche auch nach dieser Berechnung eine Schichtdicke von der Größenordnung der Molekulardimension*, wie sie auch für den Durchmesser der Moleküle aus der kinetischen Gastheorie berechnet worden ist.

IV. Bestimmung der kolloidalen Schichtdicke durch Bestimmung der minimalen aktiven Quecksilbermenge.

Das vorstehende Resultat können wir nun durch einen unabhängigen Versuch noch auf anderem Wege wenigstens der Größenordnung nach bestätigen: Vermindert man nämlich die Quecksilbermenge bei konstanter Gold-, Alkali- und Superoxydmenge in parallelen Versuchsreihen unter gleichen Bedingungen, so findet man, daß der Quecksilberzusatz, sobald er unterhalb eines gewissen, experimentell bestimmbaren Wertes gehalten wird, überhaupt nicht mehr katalytisch merklich ist. Analog den Betrachtungen von Oberbeck[1]) über die elektromotorische Kraft äußerst dünner Metallschichten, welche verschwindet, sobald die Dicke der Schicht kleiner als der Molekulardurchmesser wird, können wir hier die Hypothese aufstellen, *daß die ausgefällte Quecksilberschicht dünner als der Molekulardurchmesser geworden ist, sobald diese Quecksilberschicht nicht mehr katalytisch wirksam ist.* Wir haben dann also die

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **31**. p. 337. 1887; vgl. hiergegen aber Nernst, Theoret. Chem. p. 391. 1898.

Aufgabe, die dünnste Quecksilberschicht zu bestimmen, welche eben noch katalytisch in unseren Systemen wirksam ist. Diese Aufgabe kann man in folgenden Versuchen behandelt sehen:

Es wurden bei 25° gemischt:

Tabelle 3.

30 ccm Wasser; 0,00003 g kolloidales Au; 0,015 g H_2O_2; 0,013 g NaOH.

in Versuch							Es war
a)	mit	2.10^{-2} g	Hg	in Form	von	Sublimat	t_{50} = 14,4′
b)	„	2.10^{-3} g	„	„	„	„	t_{50} = 3,8′
c)	„	2.10^{-4} g	„	„	„	„	t_{50} = 1,9′
d)	„	2.10^{-5} g	„	„	„	„	t_{50} = 1,0′
e)	„	2.10^{-6} g	„	„	„	„	t_{50} = 4,4′
f)	„	2.10^{-7} g	„	„	„	„	t_{50} = 145,5′

In Versuch f) war die Reaktionsdauer t_{50} bereits gerade so groß wie in Nullversuchen ohne Quecksilberzusatz, die Katalyse des Quecksilbers also bereits unmerklich geworden. Wir müssen also annehmen, daß in Versuch e) *bereits bei* 2.10^{-6} *g Quecksilber das Minimum der katalytisch wirksamen Schichtdicke des Quecksilbers auf den Goldkernen nahezu erreicht war.*[1]) Auf Grund dieser Hypothese können wir nun folgende Rechnung aufstellen:

Aus Gleichung (1) und (8) erhält man:

$$d = r_a - r_i = r_i\left(\sqrt[3]{\frac{g_{\mathrm{Hg}} \cdot s_{\mathrm{Au}}}{g_{\mathrm{Au}} \cdot s_{\mathrm{Hg}}} + 1} - 1\right), \tag{10}$$

worin nur noch der Radius r_i des Goldkernes unbekannt ist.

Da nämlich die Goldkerne dieser kolloidalen Goldlösungen erfahrungsgemäß unter den besten Mikroskopen unsichtbar bleiben und nur mit Hilfe der polarisierten diffusen Lichtzerstreuung nachweisbar sind, so müssen ihre Durchmesser kleiner als 10^{-5} cm und ihr mittlerer Radius r_i also kleiner als $0,5 . 10^{-5}$ cm sein. Setzen wir diesen *Maximal*wert für r_i in Gleichung (10) ein, so erhalten wir aus den übrigen experimentellen Daten für g_{Hg}, g_{Au} etc. auch einen *Maximal*wert d, und zwar nach Tabelle 3 aus Versuchen über die kleinste

1) Man kann auch den Einwand machen, daß bei der Sublimatverdünnung des Versuches f) überhaupt kein Hg mehr ausgefällt war. Derselbe läßt sich schwer prüfen.

noch katalytisch wirksame Quecksilber*masse*, ohne da
wie früher die katalytisch wirksame Quecksilber*oberfläc*
bestimmen brauchen.

Wir erhalten also

$$d_{\max} = 0,5 \cdot 10^{-5}\left(\sqrt[3]{\frac{2.10^{-4} \cdot 19,2}{3.10^{-5} \cdot 13,6} + 1} - 1\right) = 1,5 \cdot 10^{-7}$$

Dieser Wert ist jedenfalls noch etwas zu hoch,
ja auch nur den *Maximal*wert von r_i in die Rechnun
gesetzt haben, während wahrscheinlich der wahre We
r_i erheblich kleiner ist. Nach freundlicher Mitteilun
Hrn. Zsigmondy wurde für die Mehrzahl dieser Goldte
in seinem und Siedentopfs Apparat[1]) eine mittlere Grö
20—80 $\mu\mu$ geschätzt.

Wir können also sagen, daß der aus der mini
aktiven Quecksilber*menge* gefundene Wert der katalytisch
samen Schichtdicke der Größenordnung nach genügend
einstimmt mit dem aus der katalytisch aktiven *Oberfl*
größe berechneten. *Das Quecksilber wirkt also noch kata*
in Schichtdicken von der Größenordnung der Molekulardurchm

Dieses Ergebnis steht in gewisser Übereinstimmun
anderen älteren Untersuchungen. So hat Oberbeck
eine ähnliche Größenordnung für die dünnste noch el
motorisch wirksame Schicht eines Metalles und O. Wie
für die dünnste noch sichtbare Metallhaut erhalten.
hat J. Tafel gezeigt[3]), daß ein Überzug von Plat
einer Schichtdicke von $2 \cdot 10^{-8}$ cm die sonst an einer
kathode stattfindenden elektrochemischen Reduktionen ge
organischer Stoffe verhindert und dafür Wasserstoffentw
lung eintreten läßt.

Auch die von Warburg und Ihmori[4]) festgestellte W

1) Vgl. K. Siedentopf u. Zsigmondy, Drud. Ann. 10.
1903; Verhandl. d. d. physik. Gesellsch. (5) 11. p. 209. 1903. V
gegen F. Ehrenhaft, Drud. Ann. 11. p. 514. 1903.

2) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 666. 1887.

3) J. Tafel, Zeitschr. f. physikal. Chem. 34. p. 193. 1900; Br
Anorg. Fermente. p. 51. Leipzig 1903.

4) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 188
p. 1012. 1887

haut auf Glas hat dieselbe Größenordnung. G. Quincke[1]) und R. H. Weber[2]) fanden aus Messungen der Oberflächenspannung den Radius der molekularen Wirkungssphäre von der Größenordnung $5 . 10^{-6}$ cm. Zum Vergleiche der älteren Bestimmungen[3]) mit der aus unseren Versuchen berechneten Größenordnung der minimalen noch katalytisch wirksamen Schichtdicke des Quecksilbers sei die Mitteilung unserer Versuche gestattet, obwohl bei der Berechnung noch Hypothesen zu machen waren, die wir an den betreffenden Stellen erwähnt haben.

V. Zusammenfassung.

Die Resultate dieser Mitteilung sind folgende:

1. Die Zeitdauer der katalytischen Zersetzung von verdünnten wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösungen durch metallisches Quecksilber ist unter sonst gleichen Umständen der benetzten Quecksilberoberfläche umgekehrt proportional.

2. $2 . 10^{-5}$ g Quecksilber, welches auf den Goldkernen einer kolloidalen Goldlösung von $3 . 10^{-5}$ g Goldgehalt in 30 ccm Wasser durch alkalisches H_2O_2 niedergeschlagen war, katalysierte letzteres ebenso schnell wie eine gewöhnliche Quecksilberoberfläche von 56 cm^2.

3. Hieraus wurde unter gewissen Annahmen für die Quecksilberhaut auf den Goldkernen eine Schichtdicke von $3 . 10^{-8}$ cm, also von molekularer Größenordnung, berechnet.

4. Die katalytische Wirkung des Quecksilbers war nicht mehr zu erkennen, sobald weniger als ca. $2 . 10^{-6}$ g Quecksilber zugesetzt wurden. Hieraus berechnet sich unter gewissen Annahmen ebenfalls für die dünnste noch katalytisch wirksame Quecksilberhaut im Kolloid ein Höchstwert ihrer Dicke zu $1{,}5 . 10^{-7}$ cm.

Heidelberg, Chem. Univ.-Laboratorium.

---

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **137.** p. 413. 1869.

2) R. H. Weber, Drud. Ann. **4.** p. 706. 1901.

3) Vgl. auch M. Faraday, Pogg. Ann. **101.** p. 318. 1857; W. C. Roentgen, Wied. Ann. **41.** p. 321. 1890; P. Drude, l. c. **43.** p. 158. 1891; A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil Trans. p. 447. 1881; p. 645. 1883; vgl. auch Nernst, Theoret. Chemie p. 390, sowie die Lehrbücher der kinet. Gastheorie.

(Eingegangen 2. Oktober 1903.)

108. Eine besondere anschauliche Ableitung des Gaussischen Fehlergesetzes.

Von **A. Sommerfeld** in Aachen.

Die fundamentale Rolle, welche das Gaussische Fehlergesetz in der gesamten Molekularphysik, zumal in den Arbeiten von L. Boltzmann spielt, rechtfertigt es vielleicht, wenn ich an dieser Stelle eine Ableitung jenes Gesetzes mitteile, die ich vor mehreren Jahren in einer Göttinger Vorlesung entwickelt habe. Die Ableitung geht von der Hypothese der Elementarfehler aus und macht über deren Verteilung die denkbar einfachste Annahme. Daß das Resultat der Betrachtung von dieser besonderen Annahme unabhängig ist, darf auf Grund allgemeinerer Untersuchungen [1]) als bekannt gelten.

Das mathematische Hilfsmittel der vorliegenden Ableitung bilden bei n Elementarfehlern Betrachtungen im n-dimensionalen Raum; das Gaussische Fehlergesetz selbst erscheint dabei als eine Aussage über die Stereometrie im Raume von unendlich vielen Dimensionen. Wenn ich solche mehrdimensionalen Betrachtungen hier als „anschaulich" bezeichne, so soll damit gesagt sein, daß sie sich als Verallgemeinerungen von elementaren Betrachtungen im dreidimensionalen Raume unmittelbar darbieten.

1. *Ein Elementarfehler und sein Verteilungsgesetz.* Wenn wir eine Beobachtungsgröße abrundend durch ein ganzes Vielfaches einer passend gewählten Maßeinheit ausdrücken, so begehen wir einen Fehler x, welcher jeden Wert zwischen $\pm 1/2$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit besitzen kann. Nennen wir $y\,dx$ die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Fehler zwischen x und $x + dx$ enthalten ist, so wird die „Fehlerdichte" y

---

1) F. W. Bessel, Astron. Nachr. 15. 1838. Weitere Literatur bei Czuber, Die Entwickelung der Wahrscheinlichkeitstheorie, Jahresbericht der deutschen Mathematiker-Vereinigung. 7. Nr. 56. Vergl. auch Hausdorff, Sitzungsber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig. Mai 1901. p. 166.

innerhalb des Fehlerbereiches von $x = -1/2$ bis $x = +1/2$ gleich 1, außerhalb desselben gleich Null. Wir können daher das Verteilungsgesetz dieses „Abrundungsfehlers" durch die Figur 1 auf p. 856 darstellen. Der Wert 1 der y-Koordinate ergibt sich daraus, daß der von der „Fehlerkurve" und der Fehlerachse begrenzte Flächeninhalt (gleich der Wahrscheinlichkeit, daß überhaupt irgend ein Fehler begangen wird) die Flächeneinheit sein muß.

Wir werden im folgenden annehmen, daß die zu betrachtenden Elementarfehler sämtlich nach diesem einfachsten Gesetz des Abrundungsfehlers verteilt sind, ohne übrigens damit sagen zu wollen, daß sie irgendwie durch Abrundung einer Beobachtungszahl entstanden sein müßten.

2. *Zwei Elementarfehler.* Die Messung irgend einer Größe werde durch zwei voneinander unabhängige Fehlerquellen beeinflußt; der resultierende Fehler x setze sich aus den beiden Elementarfehlern x_0 und x_1 additiv zusammen:

$$x = x_0 + x_1.$$

$y\,dx$ sei die Wahrscheinlichkeit, daß der resultierende Fehler zwischen x und $x + dx$ liege.

Welches ist das Gesetz von y?

Wir tragen x_0 und x_1 nach zwei rechtwinkligen Achsen auf und markieren als Fehlerbereich das dem Punkte O umschriebene Quadrat von der Seitenlänge 1 (vgl Fig. a). Diejenigen Kombinationen der Einzelfehler x_0, x_1, welche zu demselben Gesamtfehler x Anlaß geben, werden durch die Punkte einer Geraden g dargestellt, welche von den beiden Koordinatenachsen dasselbe (positiv oder negativ zu rechnende) Stück x abschneiden. Zwei benachbarte, zu den Werten x und $x + dx$ gehörende Gerade g schneiden aus dem Quadrat einen Streifen heraus, dessen Inhalt die Wahrscheinlichkeit $y\,dx$ veranschaulicht. Da die Breite des Streifens $dx/\sqrt{2}$, so wird

$$y = \frac{S}{\sqrt{2}},$$

wenn wir mit S die „Größe der Schnittfigur", d. h. die Länge des innerhalb des Quadrates gelegenen Stückes von g bezeichnen.

Um S zu berechnen, ist es (namentlich in den späteren allgemeineren Fällen) bequem, eine der beiden Hilfsgrößen

$$u = 1 + x, \quad v = 1 - x$$

zu benutzen. u bedeutet (vgl. Fig. a) dasjenige Stück, welches die Gerade g auf den durch den Punkt U ($x_0 = x_1 = -1/2$) gehenden Quadratseiten abschneidet. Die entsprechende Bedeutung hat v hinsichtlich der durch den Punkt V ($x_0 = x_1 = +1/2$) gehenden Quadratseiten. Es ist nun, solange $u < 1$, d. h. solange g die durch U gehenden Quadratseiten selbst trifft, ersichtlich $S = u\sqrt{2}$; wird aber $u > 1$, indem g, von U kommend, den Mittelpunkt des Quadrates überschreitet und die Verlängerung der genannten Quadratseiten trifft, so haben wir von der Länge $u\sqrt{2}$ zwei Stücke in Abzug zu bringen, welche (vgl. Fig. a) ersichtlich die Länge $(u - 1)\sqrt{2}$ haben. In diesem Falle wird $S = \{u - 2(u - 1)\}\sqrt{2}$. Dagegen haben wir natürlich $S = 0$, wenn $u < 0$ oder $u > 2$ ist.

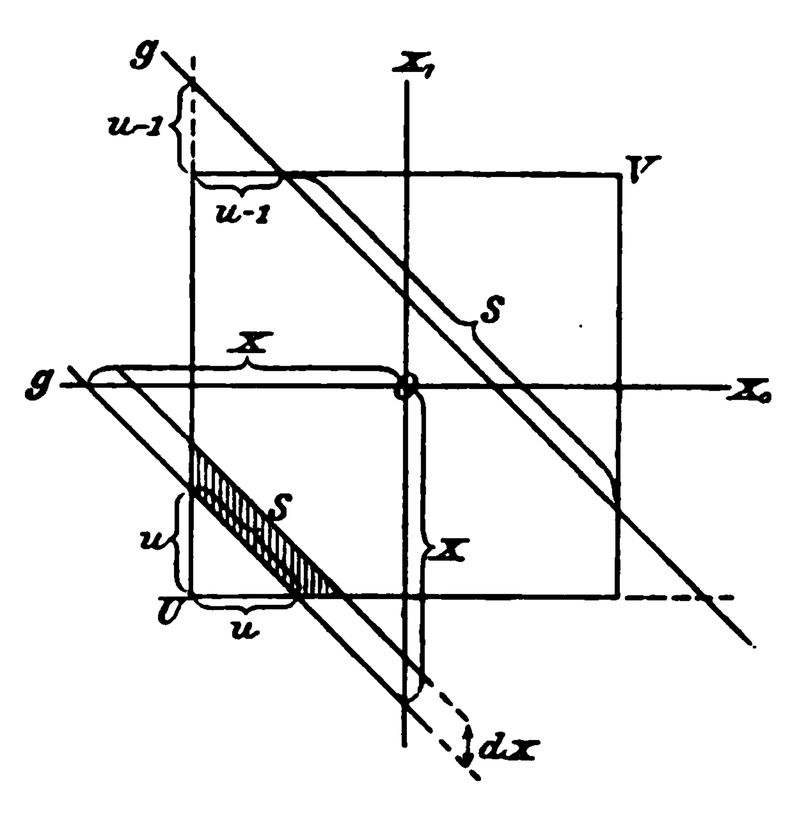


Fig. a.

Man erhält daher für y die folgende Darstellung:

$$u < 0, \quad 0 < u < 1, \quad 1 < u < 2, \quad 2 < u,$$
$$y = 0, \quad y = u, \quad y = u - 2(u - 1), \quad y = 0.$$

Damit gleichbedeutend ist die folgende Darstellung:

$$v > 2, \quad 2 > v > 1, \quad 1 > v > 0, \quad 0 > v,$$
$$y = 0, \quad y = v - 2(v - 1), \quad y = v, \quad y = 0.$$

In Figur 2 auf p. 856 ist dieser Verlauf von y durch einen Linienzug über der Abszisse x dargestellt; die Maßeinheit auf der x-Achse ist dabei nach einem später zu begründenden Gesetz gegenüber Figur 1 verkürzt.

3. *Drei Elementarfehler.* Der Gesamtfehler x möge sich jetzt aus den drei unabhängigen Elementarfehlern x_0, x_1, x_2 nach der Formel

$$x = x_0 + x_1 + x_2$$

zusammensetzen.

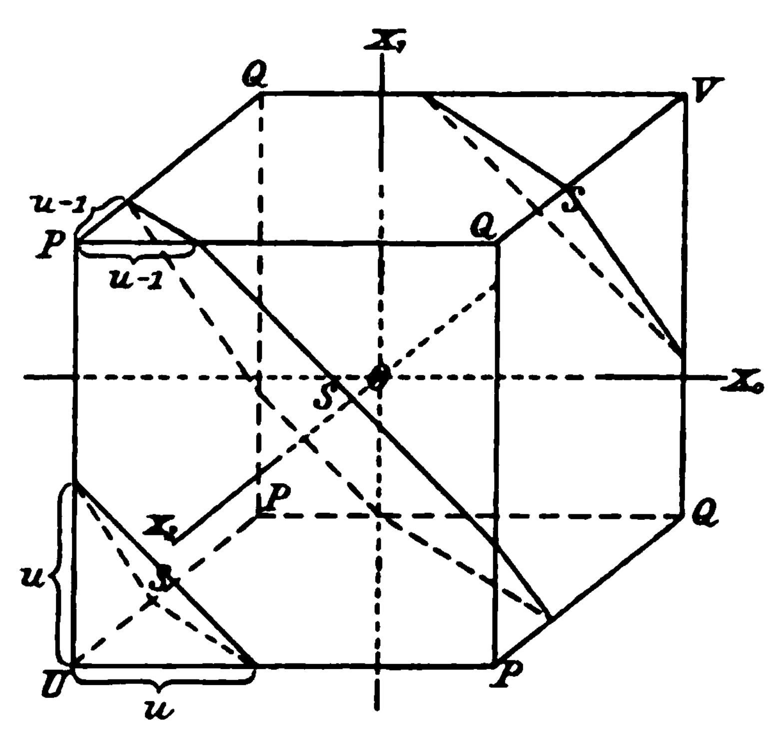


Fig. b.

Wir deuten x_0, x_1, x_2 nach drei rechtwinkligen Achsen im Raume und erhalten als Fehlerbereich einen Würfel von der Kantenlänge 1 (vgl. Fig. b). Der Ort desselben Gesamtfehlers x ist eine Ebene E, welche von den drei Koordinatenachsen das gleiche Stück x abschneidet. Zwei benachbarte Ebenen E, welche zu den Fehlern x und $x + dx$ gehören, schneiden aus dem Würfel eine Schicht heraus, deren Rauminhalt die Wahrscheinlichkeit $y\,dx$ darstellt. Da die Dicke dieser Schicht $dx/\sqrt{3}$ ist, so wird

$$y = \frac{S}{\sqrt{3}},$$

wenn wir mit S wieder die „Größe der Schnittfigur", d. h. die Fläche des innerhalb unseres Würfels gelegenen Teiles von E bezeichnen.

Wir setzen jetzt

$$u = \frac{3}{2} + x, \qquad v = \frac{3}{2} - x,$$

so daß u (und ähnlich v) die Abschnitte der Ebene E auf den durch den Punkt U ($x_0 = x_1 = x_2 = -1/2$) gehenden Würfelkanten bedeutet (vgl. Fig. b). Die Schnittfigur S ist ein gleichseitiges Dreieck von der Seite $u\sqrt{2}$ und dem Inhalt $u^2\sqrt{3}/2$, solange $u < 1$. Überschreitet aber die Ebene E, von U kommend, die Ecken P des Würfels, d. h. wird $u > 1$, so geht S in ein Sechseck über, indem sich die Dreiecksecken abstumpfen (vgl. Fig. b oder c). Der Inhalt von S ergibt sich jetzt dadurch, daß wir von dem ursprünglichen drei gleichseitige Dreiecke von der Seitenlänge $(u - 1)\sqrt{2}$ fortnehmen. Es wird daher jetzt $S = \{u^2 - 3(u - 1)^2\}\sqrt{3}/2$. Indem E weiter fortschreitet, nehmen die Abstumpfungen zu; wenn E den Mittelpunkt des Würfels überschreitet, wird das Sechseck regulär. Weiterhin überdecken sich die Abstumpfungen gegenseitig, wenn E auch über die Würfelecken Q hinübergegangen, d. h. wenn

$u > 2$ geworden ist, und das Sechseck geht wieder in ein Dreieck über. Wir haben dann bei der Berechnung von S, um bei Abzug der Abstumpfungen nicht zu viel fortzunehmen, die von den Abstumpfungen doppelt überdeckten Teile einmal hinzuzufügen. Es sind dieses drei gleichseitige Dreiecke von der Seitenlänge $(u-2)\sqrt{2}$. Mithin wird jetzt $S = \{u^2 - 3(u-1)^2 + 3(u-2)^2\}\sqrt{3}/2$. Dagegen wird natürlich $S = 0$, wenn die Ebene E den Würfel überhaupt nicht trifft, d. h. wenn $u < 0$ oder $u > 3$.

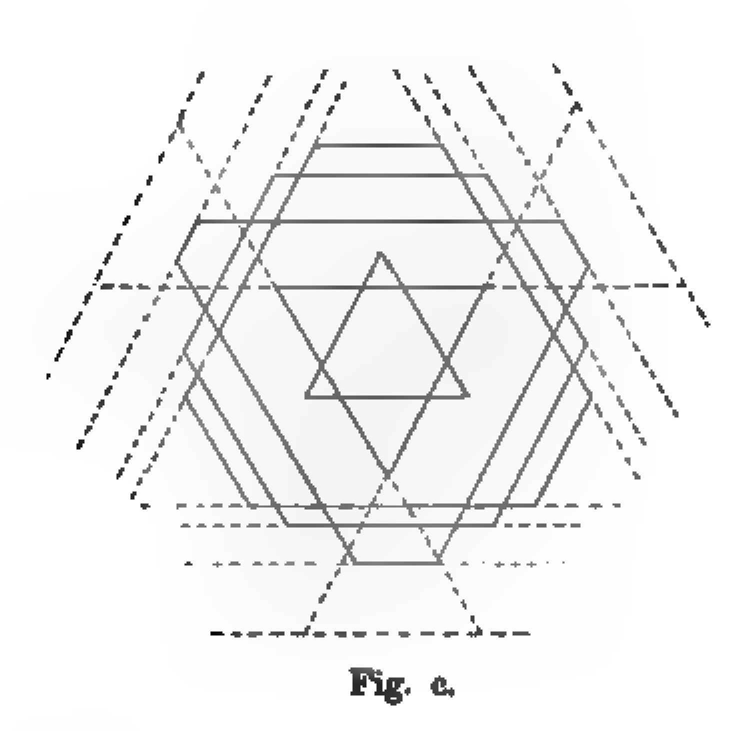


Fig. c.

Wir erhalten von da aus für y die folgende Darstellung:

$$u < 0, \quad 0 < u < 1, \qquad 1 < u < 2,$$
$$y = 0, \quad y = \tfrac{1}{2}u^2, \quad y = \tfrac{1}{2}(u^2 - 3(u-1)^2),$$
$$2 < u < 3, \qquad\qquad 3 < u$$
$$y = \tfrac{1}{2}(u^2 - 3(u-1)^2 + 3(u-2)^2), \quad y = 0.$$

Hiermit gleichbedeutend sind die Formeln:

$$v > 3, \qquad\qquad 3 > v > 2,$$
$$y = 0, \quad y = \tfrac{1}{2}(v^2 - 3(v-1)^2 + 3(v-2)^2),$$
$$2 > v > 1, \qquad 1 > v > 0, \quad 0 > v,$$
$$y = \tfrac{1}{2}(v^2 - 3(v-1)^2), \quad y = \tfrac{1}{2}v^2, \quad y = 0.$$

Figur 3 auf p. 856 veranschaulicht diesen Verlauf von y. Die dort verzeichnete Fehlerkurve besteht aus drei Parabelbögen, welche sich aneinander und an die anschließenden Stücke der x-Achse stetig und mit stetigen Tangenten anlegen. Die Horizontalerstreckung jedes der drei Parabelbögen ist gleich der (in der Figur abermals passend verkürzten) Maßeinheit.

4. *Vier Elementarfehler.* Wir haben jetzt in den Raum[1]

1) Wir meinen einen in üblicher Weise definierten Euklidischen Raum.

von vier Dimensionen zu gehen und nach den rechtwinkligen Achsen der Elementarfehler x_0, x_1, x_2, x_3 einen „Überwürfel“ zu konstruieren. Dieser ist mit der „Überebene“

$$x = x_0 + x_1 + x_2 + x_3$$

zu schneiden, d. h. mit einem dreidimensionalen Raum, welcher von den vier Koordinatenachsen das gleiche Stück x abschneidet. Bewegt sich die Überebene von außen her auf den Überwürfel zu, so schneidet sie zunächst ein reguläres dreidimensionales Tetraeder aus, dessen Ecken den Schnittpunkten der Überebene mit den vier von einer Ecke des Überwürfels ausgehenden Kanten entsprechen. Lassen wir die Überebene sich nach dem Mittelpunkte des Überwürfels hin bewegen, so überschreitet sie zunächst vier Ecken des Überwürfels, wobei sich in der Schnittfigur die vier Ecken des Tetraeders abstumpfen, so daß das Tetraeder in ein allgemeines Oktaeder übergeht. Dasselbe wird zum regulären Oktaeder, wenn die Überebene gerade durch den Mittelpunkt des Überwürfels hindurchgeht, wobei sie sechs weitere Ecken des Überwürfels überschreitet. Gleichzeitig beginnen dann die Abstumpfungen sich in den Mitten der sechs Kanten des ursprünglichen Tetraeders zu überdecken, so daß bei der Berechnung der Schnittfigur nach Abzug der Abstumpfungen sechs neue Tetraeder hinzuzufügen sind. Die Schnittfigur bleibt jetzt ein allgemeines Oktaeder, bis sie durch weiteres Wachsen der Abstumpfungen wieder in ein reguläres Tetraeder übergeht. Dieses schrumpft allmählich zu Null zusammen.

Die zugehörige Fehlerkurve (Fig. 4 auf p. 856) besteht jetzt aus vier kubischen Parabelbögen, welche sich nicht nur mit ihren Tangenten, sondern auch mit ihren Krümmungen stetig aneinander und an die äußeren Stücke der x-Achse anlegen und welche von $x = -2$ bis $x = +2$ reichen. Die genauen Formeln zur Konstruktion dieser Fehlerkurve entwickeln wir sogleich für den allgemeinen Fall von

5. *$n + 1$ Elementarfehlern.* Es handelt sich jetzt um einen Überwürfel im Raume von $n + 1$ Dimensionen und um eine n-dimensionale Überebene, welche von den Koordinatenachsen der x_0, x_1, ... x_n das gleiche Stück $x = x_0 + x_1 + \ldots x_n$ abschneidet. Zwei zu den Werten x und $x + dx$ gehörige solche

Überebenen bestimmen innerhalb des Überwürfels eine $(n+1)$ dimensionale Schicht, deren Höhe $dx/\sqrt{n+1}$ beträgt und deren Basis wir mit S bezeichnen. Die Fehlerdichte wird alsdann

$$y = \frac{S}{\sqrt{n+1}}. \tag{1}$$

Mit U bezeichnen wir die Ecke $x_0 = x_1 = \ldots x_n = -1/2$ des Überwürfels, mit V die gegenüberliegende Ecke $x_0 = x_1 = \ldots x_n = +1/2$. Wir setzen

$$u = \frac{n+1}{2} + x, \quad v = \frac{n+1}{2} - x.$$

Liegt unsere Überebene der Ecke U hinreichend nahe, ist nämlich $u < 1$, so besteht die Schnittfigur aus einem n-dimensionalen regulären „$(n+1)$ Zell", der Verallgemeinerung des regulären Tetraeders. Der Inhalt desselben beträgt bei der Kantenlänge a, wie man ohne Schwierigkeit nachweist:

$$\frac{a^n}{n!}\sqrt{\left(1-\left(\frac{1}{2}\right)^2\right)\left(1-\left(\frac{2}{3}\right)^2\right)\cdots\left(1-\left(\frac{n-1}{n}\right)^2\right)}$$
$$= \frac{a^n}{(n!)^2}\sqrt{1.3.5\ldots(2n-1)}.$$

Da in unserem Falle diese Kantenlänge gleich $u\sqrt{2}$ zu setzen ist, so ergibt sich als Fehlerdichte für $0 < u < 1$:

$$y = Nu^n$$

mit der Abkürzung

$$N = \frac{1}{(n!)^2}\sqrt{\frac{1.3.5\ldots(2n-1)2^n}{n+1}}.$$

Wird $u = 1$, so überschreitet unsere Überebene die $n+1$ der Ecke U benachbarten Ecken des Überwürfels: gleichzeitig stumpfen sich in der Schnittfigur S die Ecken unseres $(n+1)$ Zells ab, indem an jeder Ecke desselben ein $(n+1)$ Zell von der Kantenlänge $(u-1)\sqrt{2}$ in Fortfall kommt. Es wird daher für $1 < u < 2$:

$$y = N(u^n - (n+1)(u-1)^n).$$

Wird $u = 2$, so trifft unsere Überebene alle diejenigen Ecken des Überwürfels, in denen zwei der Koordinaten $x_0, \ldots x_{n+1}$ den Wert $+1/2$, die übrigen den Wert $-1/2$ haben. Ihre Anzahl ist gleich dem Binomialkoeffizienten

$\binom{n+1}{2}$. Dies ist zugleich die Anzahl derjenigen Gebiete, $(n+1)$ Zelle von der Kantenlänge $(u-2)\sqrt{2}$, in denen sich die Abstumpfungen gegenseitig überdecken. Es wird daher für $2 < u < 3$:

$$y = N\left(u^n - \binom{n+1}{1}(u-1)^n + \binom{n+1}{2}(u-2)^n\right).$$

Hiernach ist das allgemeine Gesetz klar. Bedeutet k eine ganze Zahl $< n$, so haben wir für $k < u < k+1$:

$$(2)\quad \begin{cases} y = N\left(u^n - \binom{n+1}{1}(u-1)^n + \binom{n+1}{2}(u-2)^n - \dots\right. \\ \qquad\qquad \left. + (-1)^k\binom{n+1}{k}(u-k)^n\right). \end{cases}$$

Dieselbe Abhängigkeit können wir auch durch die Hilfsgröße v ausdrücken, wenn wir $n - k = l$ setzen; es wird dann für $l + 1 > v > l$ gleichzeitig:

$$(3)\quad \begin{cases} y = N\left(v^n - \binom{n+1}{1}(v-1)^n + \binom{n+1}{2}(v-2)^n - \dots\right. \\ \qquad\qquad \left. + (-1)^l\binom{n+1}{l}(v-l)^n\right). \end{cases}$$

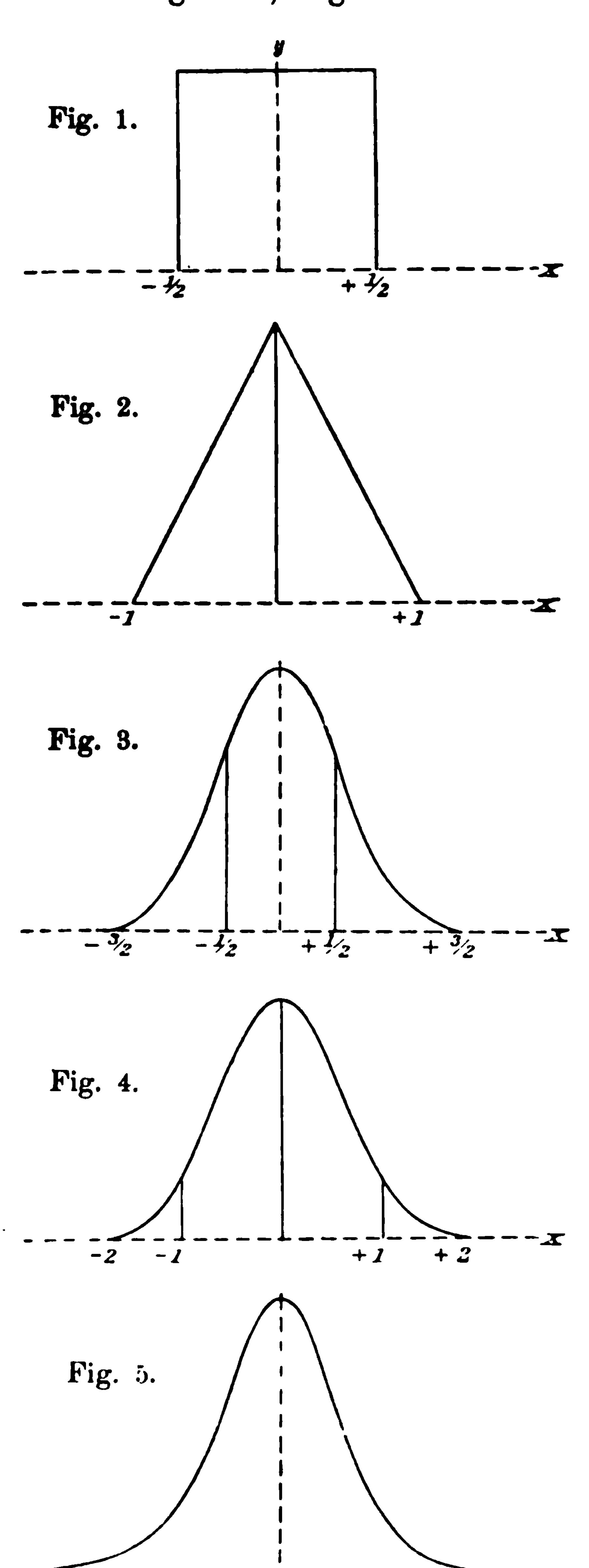
Für u (bez. v) < 0 oder $> n+1$ wird natürlich $y = 0$.

Wir können jetzt folgende allgemeine Angaben machen:

Die Dispersion des Gesamtfehlers wird mit jedem hinzukommenden Elementarfehler eine breitere. Der Fehlerbereich auf der x-Achse beträgt nämlich bei $n+1$ Elementarfehlern $n+1$ Einheiten.

Die Fehlerkurve wird mit jedem hinzukommenden Elementarfehler je um einen Grad stetiger. Sie besteht nämlich bei $n+1$ Elementarfehlern aus $n+1$ Parabelästen von der n^{ten} Ordnung, welche sich an den Übergangsstellen mit ihren $(n-1)$ ersten Differentialquotienten stetig aneinander anschließen. In der Tat unterscheidet sich an der Übergangsstelle $u = k$ der Ausdruck des $(k+1)^{\text{ten}}$ Parabelbogens von dem des k^{ten} nach Gleichung (2) nur um ein Glied mit dem Faktor $(u-k)^n$, welches für $u = k$ erst nach n-maliger Differentiation einen von Null verschiedenen Betrag gibt. Man vergleiche daraufhin die Figg. 1, 2, 3, ... auf der folgenden Seite, von denen

Figur 1 einen Sprung in den Ordinaten, Fig. 2 einen solchen in den Tangenten, Fig. 3 erst in den Krümmungen etc. aufweist.



In der Grenze für $n = \infty$ werden wir dementsprechend eine Fehlerkurve zu erwarten haben, die sich nach beiden Seiten hin ins Unendliche erstreckt und die mit ihren sämtlichen Differentialquotienten stetig verläuft. Eine solche Kurve ist das Gaussische Fehlergesetz.

6. ***Unendlich viele Elementarfehler.*** Für die Ausführung des Grenzüberganges $n = \infty$ ist die vorstehende explizite Form der Fehlerdichte y (Gl. 2 oder 3) nicht bequem; vielmehr empfiehlt sich für diesen Zweck eine Integraldarstellung, welche l. c. F. Hausdorff angibt. Außerdem wird es nötig, damit überhaupt ein endlicher Grenzwert resultiert, den Fehlerbereich des einzelnen Elementarfehlers, welcher bisher gleich der Einheit genommen wurde, in dem Maße zusammenschrumpfen zu lassen, als n wächst. Wir setzen daher für jeden

der Elementarfehler die äußersten Fehlerbeträge nicht mehr gleich $\pm 1/2$, sondern gleich $\pm h$ und dementsprechend die Fehlerdichte innerhalb dieser äußersten Werte nicht mehr gleich 1, sondern gleich $1/2h$, wobei wir uns vorbehalten, h mit wachsendem n passend abnehmen zu lassen.

Um zunächst das Gesetz des einzelnen Elementarfehlers ($y = 0$ für $|x| > h$, $y = 1/2h$ für $|x| < h$) durch eine einheitliche Formel darzustellen, benutze man die Theorie des Fourierschen Integrals. Diese liefert:

$$y = \frac{1}{2\pi h}\int_0^\infty d\lambda \int_{-h}^{+h} d\alpha \cos\lambda(x-\alpha);$$

führt man das Integral nach α aus und substituiert die neue Integrationsvariable $\mu = \lambda h$, so erhält man bequemer:

$$y = \frac{1}{\pi h}\int_0^\infty \cos\frac{\mu x}{h}\,\frac{\sin\mu}{\mu}\,d\mu. \tag{4}$$

Um eine ähnliche Darstellung bei $n+1$ Elementarfehlern zu gewinnen, gehen wir von der Gleichung (1) aus, die mit Rücksicht auf die gegen früher abgeänderte Fehlerdichte der Elementarfehler folgendermaßen zu modifizieren ist:

$$y = \frac{S}{\sqrt{n+1}}\,\frac{1}{(2h)^{n+1}}. \tag{5}$$

Es bedeutet nun $S/\sqrt{n+1}$ die Projektion der Schnittfigur S auf eine der Koordinatenebenen, z. B. auf die Überebene $x_0 = 0$. Diese Projektion kann berechnet werden als ein n-faches Integral nach den Koordinaten $x_1, x_2, \ldots x_n$. Das Integrationsgebiet erstreckt sich für jede Koordinate von $-h$ bis $+h$; außerdem aber ist zu beachten, daß nur solche Kombinationen der $x_1 \ldots x_n$ in Betracht zu ziehen sind, zu denen sich ein $|x_0| < h$ finden läßt derart, daß $x_0 + x_1 + \ldots x_n = x$. Das Integrationsgebiet der Variabeln $x_1, x_2, \ldots x_n$ ist daher durch die weitere Bedingung zu beschränken:

$$|x - x_1 - x_2 - \ldots - x_n| < h. \tag{6}$$

Nach dem Vorgange von Dirichlet berücksichtigen wir diese Bedingung dadurch, daß wir unter dem Integral einen „Diskontinuitätsfaktor" hinzufügen, der für alle der Un-

gleichung (6) genügenden Werte von $x_1, \ldots x_n$ gleich 1, für alle ihr nicht genügenden Werte gleich 0 ist. Einen solchen Faktor stellt nach Multiplikation mit $2h$ gerade der in (4) gefundene Ausdruck dar, wenn wir darin x ersetzen durch $x - x_1 - x_2 - \ldots - x_n$. Die Integraldarstellung von y lautet daher:

$$y = \frac{1}{\pi h (2h)^n} \int_0^\infty d\mu \int_{-h}^{+h} d x_1 \int_{-h}^{+h} d x_2 \ldots \int_{-h}^{+h} d x_n \cos \mu \frac{x - x_1 - \ldots x_n}{h} \frac{\sin \mu}{\mu},$$

oder, wenn wir die Integrationen nach $x_1, x_2, \ldots x_n$ in naheliegender Weise ausführen:

$$y = \frac{1}{\pi h} \int_0^\infty d\mu \cos \frac{\mu x}{h} \left(\frac{\sin \mu}{\mu}\right)^{n+1}. \tag{7}$$

Unsere früheren Formeln (2) und (3) können als Auswertungen dieses Integrales gelten, welches seinerseits die früher für die verschiedenen Intervalle gefundenen verschiedenen Formeln einheitlich zusammenfaßt.

In Gleichung (7) kann man nun bequem zur Grenze $n = \infty$ übergehen. Wegen der strengen Durchführung des Grenzüberganges verweise ich auf L. Maurer[1]) und begnüge mich hier im Interesse der Kürze mit dem folgenden unstrengen Überschlag.

Der Quotient $\sin \mu / \mu$ ist für alle Werte $\mu > 0$ ein echter Bruch und wird in der Nähe von $\mu = 0$ näherungsweise gleich $1 - \mu^2/6$. Deshalb ist die $(n+1)^{\text{te}}$ Potenz desselben bei großem n für $\mu > 0$ verschwindend klein, während in der Nähe von $\mu = 0$ gilt, wenn wir $\mu^2 = \omega^2/(n+1)$ setzen:

$$\lim_{n=\infty} \left(\frac{\sin \mu}{\mu}\right)^{n+1} = e^{-\frac{1}{6}\omega^2}.$$

Hält man nun bei wachsendem n das Produkt $h\sqrt{n+1}$ konstant, indem man z. B., was bequem ist

$$h\sqrt{n+1} = \sqrt{\frac{3}{2}\frac{1}{k}} \tag{8}$$

macht und unter k eine Konstante versteht, so ergibt sich aus (7)

1) L. Maurer, Math. Ann. 47. p. 267. 1896.

$$y = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{k}{\pi} \int_0^\infty d\omega \cos\left(\sqrt{\frac{2}{3}} k x \omega\right) e^{-\frac{1}{6}\omega^2} = \frac{k}{\sqrt{\pi}} e^{-k^2 x^2} .$$

Wir finden also in der Grenze für $n = \infty$ genau das *Gaussische Fehlergesetz.* Die vorstehende Formel desselben können wir nach den vorangehenden Erörterungen deuten als Größe der Schnittfigur durch einen Überwürfel im Raume von unendlich vielen Dimensionen.[1])

Zum Vergleich mit der Serie der Figuren 1, 2, 3, 4 ist das Gaussische Fehlergesetz in Figur 5 auf p. 856 dargestellt. Dabei war die Größe k so zu wählen, daß sich ein stetiger Anschluß an die vorangehenden Figuren ergab. In diesen haben wir den Fehlerbereich $2h$ des einzelnen Elementarfehlers mit wachsendem n so abnehmen lassen, daß $2h\sqrt{n+1}$ einen konstanten Wert, nämlich in der Maßeinheit der Figur 1 den Wert 1 hat. Aus Gleichung (8) ergibt sich danach für k als zugehöriger Wert $k = \sqrt{6}$.

Da in Wirklichkeit die Anzahl der eine Beobachtung beeinflussenden Elementarfehler nicht unendlich groß sein dürfte, da ferner sehr große Gesamtfehler im allgemeinen nicht nur sehr unwahrscheinlich, sondern überhaupt unmöglich sind, so dürfte im allgemeinen eine unserer Fehlerkurven für ein endliches n der Wirklichkeit besser entsprechen, als ihr Grenzfall, das Gaussische Fehlergesetz. Letzteres empfiehlt sich gegenüber jenen lediglich durch die größere Einfachheit seiner analytischen Darstellung sowie dadurch, daß es von dem meist unbekannten Gesetz der Elementarfehler unabhängig ist, während unsere Fehlerkurven bei endlichem n von der besonderen Form dieses Gesetzes abhängen.

---

1) Es sei erwähnt, daß sich der Raum von unendlich vielen Dimensionen in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Minkowski (Math. Ann. 57. p. 447. 1903) als ein wichtiges analytisches Hilfsmittel erweist.

(Eingegangen 2. Oktober 1903.)

109. Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die serumtherapeutischen Fragen.

Von Svante Arrhenius in Stockholm.

In einer vor einem Jahre erschienenen Abhandlung[1]) haben Madsen und ich nachgewiesen, daß die Neutralisation von Tetanolysin und seinem Antikörper dem Guldberg-Waageschen Gleichgewichtsgesetz folgt, indem:

(Menge Toxin) (Menge Antitoxin) = Konst. (Menge Verbindung).

Es verbinden sich also Gift und Gegengift, ein Molekül von jedem, zu zwei Molekülen.

Von Hrn. Geheimrat Ehrlich in Frankfurt wurde ich danach eingeladen, in Frankfurt die physikalisch-chemischen Verhältnisse der Hämolysine zu studieren. Die Hämolysine werden auf die Weise erhalten, daß man die roten Blutkörperchen von einem Tier, z. B. einem Ochsen, in die Blutmasse eines anderen Tieres, z. B. eines Kaninchens, einspritzt. Diese Blutmasse reagiert daraufhin so, daß in ihr ein Körper, das Hämolysin, auftritt, welcher rote Blutkörperchen von dem erstgenannten Tier zerstört, so daß ihr roter Farbstoff in die umgebende Lösung austritt. Dieser Prozeß ist vollkommen analog der Bildung von dem Antikörper eines Giftes, z. B. Tetanolysin, nach Einspritzung dieses Giftes in die Blutmasse eines geeigneten Tieres.

Die Hämolysine haben eine Eigentümlichkeit, woraus man geschlossen hat, daß sie aus zwei Körpern zusammengesetzt sind, die von Ehrlich mit den Namen Amboceptor und Komplement bezeichnet werden. Es zeigt sich nämlich, daß nach Erhitzung auf 55° während einer nicht allzu langen Zeit das Hämolysin seine Fähigkeit verliert, die entsprechenden Blutkörperchen zu zersetzen. Das Komplement ist bei der Erwärmung zerstört worden. Wenn man nun zu dem übrig ge-

1) Festschrift zur Einweihung des staatl. Seruminstitutes zu Kopenhagen am 8. Sept. 1902. Zeitschr. f. phys. Chem. 44. p. 8. 1903.

bliebenen Amboceptor einen an und für sich für die Blutkörperchen unschädlichen (oder nahezu unschädlichen) Körper, z. B. das normale Blutserum eines Tieres zusetzt, so bildet sich neues Hämolysin, d. h. das normale Serum enthält ein Komplement, das sich mit dem Amboceptor zu Amboceptorkomplement, d. h. Hämolysin, verbindet.

Die Wirkung dieser Hämolysine erinnert sehr stark an diejenige des Tetanolysins. Ebenso wie dieses Gift an die Blutkörperchen gebunden wird, ebenso geschieht es mit dem Hämolysin. Diese Aufnahme des Hämolysins von den Blutkörperchen macht sich eigentlich bei dem Amboceptor geltend, von welcher Eigenschaft dieser Körper seinen Namen erhalten hat, indem man nach Ehrlich sich vorstellt, daß er zwei Angriffspunkte besitzt, mit welchen er an der einen Seite das Blutkörperchen, an der anderen Seite das Komplement an sich fesselt.

Diese Vereinigung von Amboceptor und Blutkörperchen erinnert in hohem Grade an diejenige von Bakterienzellen und Agglutininen, Körper, welche im Blut eines lebenden Tieres auftreten, nachdem die betreffenden Bakterienzellen in die Blutmasse eingespritzt worden sind. Diese ist wiederum in sehr eingehender Weise von Hrn. Eisenberg und Volk untersucht worden. Ich habe deshalb die Messungen dieser Forscher einer Berechnung unterworfen, und gefunden, daß ihre Resultate durch eine sehr einfache Gleichung dargestellt werden können.[1])

Bezeichnet A die Konzentration des in den Bakterienleibern befindlichen Agglutinins, und B diejenige des in der umgebenden Flüssigkeit aufgelösten, so gilt:

$$A = \text{Konst.}\ B^{2/3}.$$

Diese Gleichung führt zu der einfachen Deutung, daß die Bakterienleiber und das umgebende Wasser (eigentlich die physiologische Kochsalzlösung) sich wie zwei Lösungsmittel verhalten, zwischen welchen das Agglutinin sich verteilt, und zwar ist das mittlere Molekulargewicht des Agglutinins in der Wasserlösung anderthalb mal größer als im Bakterienleib. Natürlich

1) Vgl. eine von mir verfaßte, in der Zeitschrift für physikalische Chemie, Ostwaldband, erschienene Abhandlung.

kann im Bakterienleib eine Verbindung zwischen dem Agglutinin und einem Bestandteil des Bakterieninhaltes stattfinden, dieser Bestandteil muß dann in solcher Menge vorkommen, daß er nicht von den benutzten, relativ sehr großen, Agglutininmengen in merklichem Grade verbraucht wird. Nicht allzu große Agglutininmengen werden innerhalb der Versuchsfehler vollkommen von den Bakterien aufgenommen.

Genau dasselbe gilt, soviel wir wissen, von der Absorption der Amboceptoren durch die Blutkörperchen. Da es nun natürlich ist, daß die Blutkörperchen von Substanzen angegriffen werden, die in sie eindringen, und da fast die ganze Masse des Amboceptors in die Blutkörperchen aufgenommen wird, so kann man das Problem der Hämolysine ohne nennenswerten Fehler so behandeln, daß man die Reaktionen, die außerhalb des Blutkörperchens vor sich gehen, vernachlässigt.

Ich habe nun das Hämolysin bei verschiedenem Zusatz von Amboceptor und Komplement untersucht und finde, daß dasselbe geregelt wird durch folgende Formel:

$$(\text{Amboceptor})^a\,(\text{Komplement}) = \text{Konst.}\,(\text{Hämolysin}).$$

Die Klammern bedeuten wie üblich Konzentrationen von den betreffenden Körpern. Der Exponent a nimmt gewöhnlich den Wert 1 oder $^2/_3$, seltener $^1/_3$ an. Dieses Vorkommen von Exponenten mit den Ziffern zwei und drei in diesem Falle wie bei den Agglutininen deutet an, daß wir hier mit Körpern zu tun haben, die sich leicht zu Doppelmolekülen bez. dreifachen Molekülen vereinigen, wie dies ja in der organischen Chemie nicht selten vorkommt.

Fast die ganze Menge des Amboceptors ist im Blutkörperchen vorhanden. Dagegen ist die Hauptmasse des Komplements nach den bisherigen Erfahrungen in der umgebenden physiologischen Salzlösung verteilt. Ein Teil davon dringt jedoch in die Blutkörperchen hinein und zwar ist es das einfachste, denselben Molekularzustand dieses in den Blutkörperchen aufgelösten Teiles und des in der Lösung befindlichen anzunehmen.[1]) Nach dieser Annahme vereinigen sich

1) Diese Annahme ist natürlich nicht notwendig. Es ist leicht einzusehen, daß keine Änderungen im folgenden bei einem eventuellen Verlassen dieser Annahme zu machen sind.

a Moleküle des Amboceptors mit einem Molekül des Komplementes und bilden ein Molekül der Verbindung, d. h. des Hämolysins. Diese letzte Zahl kann nicht mit großer Genauigkeit festgestellt werden, weil diese Menge zufolge der Versuchstechnik nicht sehr großen Veränderungen unterworfen werden kann. — Eine ähnliche Bemerkung kann man übrigens betreffs der Molekularanzahl der reagierenden Toxinmoleküle aus gleichen Gründen machen. — Die Molekülzahl, welche hier in Betracht kommt, ist diejenige, welche dem Zustande zukommt, welcher der vorherrschende ist, also gilt für den Amboceptor und das Hämolysin der in den Blutkörperchen herrschende Molekularzustand, für das Komplement dagegen der in der umgebenden Lösung vorwaltende.

Nach diesem fällt es ja auch höchstwahrscheinlich vor, daß das Tetanolysin die Blutkörperchen in der Weise angreift, daß es, wie die Hämolysine, in diese Körperchen eindringt, ihre Eiweißstoffe verändert und auf diese Weise sie zerstört. Die Wirkung dieser Gifte wäre demnach derjenigen der gewöhnlichen Gifte analog z. B. der Metallgifte, die die Albuminstoffe gewisser Körperzellen koagulieren, oder noch mehr des Kohlenmonoxyds, welches von den Blutkörperchen aufgenommen wird und sie in ihren Funktionen stört. Früher stellte man sich gewöhnlich, gemäß der herrschenden Ehrlichschen Seitenkettentheorie, vor, daß die Toxine sich an der Außenseite, an den „Seitenketten" der angegriffenen Zellen „verankerten" und sie von außen gewissermaßen bearbeiteten, bis sie zerstört wurden.

Die Hämolysine können nun in ihren Wirkungen gehemmt werden durch verschiedene Antikörper, die man Antikomplemente nennt. Diesen Namen erhielten die betreffenden Körper, weil sie nach Einspritzung von dem komplementhaltigen natürlichen Serum in die Blutmasse fremder Tiere gebildet wurden. Ehrlich und Morgenroth[1]) haben auch einen Versuch angestellt, um zu zeigen, daß das Antikomplement nicht die giftige Seite (die toxophore Gruppe) des Komplements angreift, sondern vielmehr dasselbe bindet, so daß es nicht mehr an den Amboceptor gebunden werden kann. Diese Autoren

---

1) Ehrlich u. Morgenroth, Berl. kl. Wochenschr. **31.** 1900.

scheinen aber nicht eine andere Möglichkeit in Betracht gezogen zu haben, welche aus meinen Versuchen, wenigstens für gewisse Fälle, mit großer Deutlichkeit hervortritt. Es zeigt sich nämlich, daß eine bestimmte Menge Antikomplement stark hemmend wirkt, sowohl wenn die Amboceptormenge gering, dagegen die Komplementmenge groß, als im Fall, daß jene groß und diese gering ist, dagegen schwächer, wenn diese beiden Mengen mäßig sind. In den erstgenannten beiden Fällen wird der Körper, welcher in geringer Menge vorhanden ist, fast vollkommen gebunden und zu Hämolysin verwandelt. Dasselbe wird vom Antikomplement wieder neutralisiert in seiner Blutkörperchen zerstörenden Wirksamkeit. Bei mäßigen Mengen wird nur ein Teil, sowohl vom Amboceptor wie vom Komplement, zu Hämolysin gebunden, ein großer Teil bleibt wegen der Dissoziation in der Lösung frei. Hat man nun gleich viel Hämolysin wie im vorhin erwähnten Fall und ebensoviel Antikomplement zugesetzt, so bindet dies wohl einen ebensogroßen Bruchteil des fertigen Hämolysins in den beiden Fällen. Der letzte Fall unterscheidet sich aber von dem früher erwähnten dadurch, daß freier Amboceptor und freies Komplement in bedeutender Menge in der Flüssigkeit vorhanden sind, welche zu neuem Hämolysin zusammentreten können, während im erstgenannten Fall der eine oder der andere der beiden Hämolysinbildner fehlt (eigentlich nur in sehr geringer Menge vorhanden ist).

Nach dieser Erfahrung ist es wahrscheinlich der normale Fall, daß das Antikomplement das fertige Hämolysin bindet und nicht das freie Komplement. Es verhält sich demnach das Antikomplement zum Hämolysin genau wie das Antitetanolysin zum Tetanolysin. Das Antikomplement sollte demnach Namen ändern und Antihämolysin genannt werden. Nun ist es aber allgemein, daß ein Antikörper nicht gebildet wird, falls nicht der betreffende Körper eingespritzt wird. Es muß also zur Bildung des Antihämolysins ein Hämolysin injiziert worden sein und nicht nur ein Komplement. Es ist aber eine alte Erfahrung, daß die natürlichen Sera außer Komplementen auch verschiedene Amboceptoren enthalten und folglich auch Hämolysine — sie wirken auch häufig ziemlich stark hämolytisch. Es ist demnach sehr wohl möglich, daß nach der Einspritzung

von einem natürlichen Serum ein Antihämolysin entsteht, besonders da die Hämolysine (wie die Amboceptoren) viel größere Verbindungsfähigkeit zu den Blutkörperchen besitzen als die verbundenen Komplemente. Damit nämlich ein Antikörper gegen einen eingespritzten Eiweißkörper entsteht, muß dieser von im Blut oder in den vom Blut bespülten Geweben befindlichen Körpern (hier den Blutkörperchen) gebunden („verankert") werden.

Die Reaktion zwischen Hämolysinen und Antikomplementen ist wegen der vielen Dissoziationsprodukte die komplizierteste, welche bisher in der Serumtherapie untersucht worden ist. Sie folgt jedoch demselben Neutralisationsgesetze wie die anderen oben erwähnten Körper mit ihren Antikörpern.

Madsen hat neuerdings das Diphtheriegift in bezug auf seine Neutralisation durch sein Antitoxin untersucht. Er kommt zu dem Schluß, daß in nicht ganz frischem Diphtheriegift zwei verschiedene Antitoxin bindende Körper sich befinden.[1])

Stockholm, September 1903.

1) Zentralblatt für Bakteriologie p. 630. 1903. Vgl. auch „Festschrift" l. c. p. 72.

Nach späteren (Jan. 1904) Untersuchungen von Madsen und mir, die bald im Zentralblatt für Bakteriologie erscheinen werden, besteht ein Gleichgewicht zwischen den Reaktionsprodukten nach der Gleichung: (Toxin) (Antitoxin) = Konst. (Toxinan) (Titoxin). Dieselbe Gleichung mit derselben Konstante gilt für das ungiftige Umwandlungsprodukt des Diphtheriegiftes, das Toxoïd von Ehrlich. Die Anwesenheit von Prototoxoiden und Toxonen im Diphtheriegift, welche Körper nach Ehrlich stärkere bez. schwächere Bindungsfähigkeit als das Hauptgift in bezug auf Antitoxin besitzen sollen, wurde nicht durch unsere Versuche bestätigt. (Anm. bei der Korrektur.)

(Eingegangen 2. Oktober 1903.)

110. On the Mechanical Efficiency of the Production of Sound.

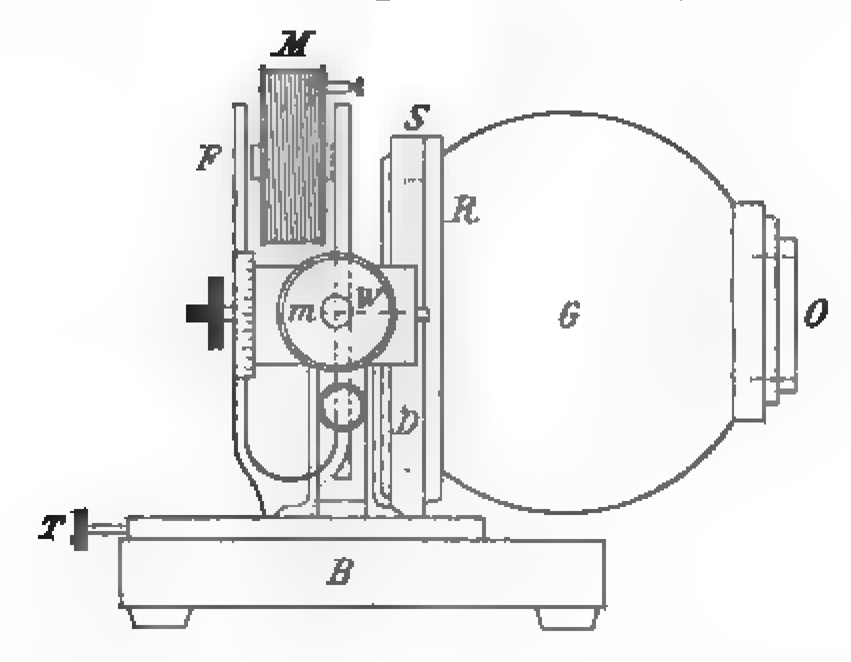
By **Arthur Gordon Webster** in Worcester, **Mass.**

There has just come into my hand the September number of the Philosophical Magazine, containing a very interesting article by Lord Rayleigh: On the Production and Distribution of Sound. In it he raises the question whether the power used in actuating fog-signals is really utilized for the production of sound, and states the power consumed by various sources of sound, but does not give data for determining the amount of sound emitted, so that the efficiency can not be determined. Inasmuch as I can contribute some data toward such a determination, I am led to communicate them here, believing them to be new, feeling that it will be the more appropriate since the results vere obtained by a method similar in principle to one used many years ago by Professor Boltzmann, in a beautiful research performed in conjunction with Toepler.[1]

The method consists in utilizing the formulae of Helmholtz giving the amount of sound issuing from the opening in an organ-pipe in terms of the motion within the pipe. In the work of Toepler and Boltzmann the motion within the pipe is investigated by examining the condensation of the air within by an optical method involving interference fringes. In the work here described the method is more simple, and involves the periodic introduction to a resonator of a measured quantity of air, the sound emitted at the orifice of the resonator being calculated by the formula of Helmholtz, as in the work of Toepler and Boltzmann. (I may state that my work was done before I knew of their method.) This method I have utilized for the construction of a convenient standard of sound, by which any required amount of a pure tone may

1) Über eine neue optische Methode, die Schwingungen tönender Luftsäulen zu analysieren. Pogg. Ann. **141**, p. 321, 1870.

be emitted, the amount of emission of energy in unit time being known in absolute measure. The apparatus is portable, and has been used in many places, indoors and out, during the last five years. The instrument, which I shall refer to for brevity as the „*phone*", was brought nearly to its present form after a series of experiements by Mr. B. F. Sharpe, made under the direction of the writer. It consists of a globular metal resonator *G*, mounted upon a bronze ring *R*, which is screwed into a rigid standard *S* forming part of the cast-iron base *B*. The back of the globe is cut off, and closed by a



diaphragm *D* of ferrotype iron, tightly clamped between bronze rings. This diaphragm is set in vibration by a stiff wire *W* soldered and riveted to its center, and clamped to a tuning-fork *F* screwed tightly to the base *B*. This fork is actuated by an electromagnet *M*, carrying an interrupted current given by an electrically-maintained tuning-fork which remains in one place on a solid support, covered by a box, to prevent its emitting any sound, while the phone, connected with it by a wire cable, can be moved about. The base stands on three soft rubber cushions, so that practically all the sound is emitted from the mouth *O*. The amplitude of the excursion of the diaphragm *D* is read by a micrometer microscope *m*, bearing on the end of the wire *W*, the field of which is illuminated by a small electric lamp. The screw *T* permits of the convenient adjustment of the microscope, so that the fixed hair of the micrometer shall be exactly on the end of the

wire when the fork is at rest. By careful construction of the auxiliary fork, using a mercury break covered with alcohol, and driving by a storage cell, such a degree of constancy has been obtained that under favorable circumstances the amplitude of the vibration of the phone fork remains constant for an hour with an accuracy of one or two per cent. The tone emitted is remarkably pure, and not to be distinguished from that emitted by a tuning-fork struck and mounted on a resonator in the ordinary manner, except by the constancy of the sound.

In order to calculate the sound emitted, following the methods explained in Rayleighs Theory of Sound, Vol. 2, P. 194—195 (2. ed.), we proceed as follows. If X denote the volume of air introduced into the resonator of volume V, the potential energy stored is

$$\frac{1}{2}\frac{\varrho a^2}{V} X^2,$$

where ϱ is the density of the air, a the velocity of sound. The kinetic energy of the current of air through the orifice is

$$\frac{1}{2}\frac{\varrho}{c}\left(\frac{dX}{dt}\right)^2$$

where c is the diameter of the circular orifice. The dissipation function, due to the loss of energy from the mouthpiece, is

$$\frac{1}{2}\frac{\varrho n^2}{2\pi a}\left(\frac{dX}{dt}\right)^2,$$

where n is $2\pi \times$ frequency. The differential equation for the motion of the air in a resonator left to itself is accordingly

$$\frac{\varrho}{c}\frac{d^2 X}{dt^2} + \frac{\varrho n^2}{2\pi a}\frac{dX}{dt} + \frac{\varrho a^2}{V} X = 0.$$

If now the quantity of air X_0 is introduced into the resonator but not through the mouth the differential equation will be

$$\frac{\varrho}{c}\frac{d^2 X}{dt^2} + \frac{\varrho n^2}{2\pi a}\frac{dX}{dt} + \frac{\varrho a^2}{V}(X + X_0) = 0.$$

In our case X_0 is a harmonic function of the time, and if weput

$$X_0 = V^0 e^{int}, \quad X = \frac{A}{n} e^{int}$$

we easily find for the absolute value of A,

$$(1) \qquad |A| = \frac{V_0}{V}\left\{\left(\frac{1}{nV} - \frac{n}{ca^2}\right)^2 + \frac{n^4}{4\pi^2 a^6}\right\}^{-1/2}$$

which is the strength of the source formed by the orifice, that is the maximum rate of emission of volume of air per unit of time.

For V_0 is taken the volume displaced by a flexible plate clamped at the edges, with the tangent plane at its center parallel to the plane of the edge, and by adopting the „equilibrium theory" of such a plate I find this volume to be one-third the area of the plate S multiplied by the displacement of its center. The values for my instrument are,

$$\begin{aligned} \text{frequency} &= 256 \text{ pro sec.}, \\ V &= 1{,}685 \text{ cm}^3, \\ n &= 1{,}608 \text{ sec}^{-1}, \\ c &= 3{,}85 \text{ cm}, \\ S &= 47{,}78 \text{ cm}^2. \end{aligned}$$

The mean rate of emission of energy from such a source is

$$(2) \qquad W = \frac{\varrho k^2 a}{2\omega} A^2$$

whene $k = n/a$, and ω is the solid angle of the cone through which the sound is emitted, 4π when the source is in free space, 2π when it is next to an infinite plane, such as the ground in out door experiments. The compression produced at a distance r is

$$(3) \qquad S = \frac{k}{a\omega}\frac{A}{r}.$$

The object of the experiments here described is to determine the mechanical efficiency, that is the ratio of the energy emitted as sound to the energy input, of as many forms of sound-producers as possible. (All the sources were of pitch 256.) Apparently no previous data for this purpose are at hand. A paper by Barton in the Philosophical Magazine for 1892 concerns itself with a great number of determinations of the pressure used in playing wind instruments, but as nothing is said about the volume, even the input of energy is not known. Lord Rayleigh, in the paper referred to, determines the input for several musical instruments, and for several fog-signals, but no data are furnished to enable one to estimate

the output of sound. The method used by me to determine the sound output was to compare the compression produced at a point *B* by the instrument placed at a point *A* whith that produced at the same point *B* by the phone when emitting an observed amount of energy, the phone being placed at the same point *A* as the orifice of the sound-producer. This is very necessary when experimenting indoor, as owing to the nodes and loops in a room a slight displacement may lead to very great differences in the intensity of the sound received. The comparison of compressions was made by an instrument to be described elsewhere, depending on measuring the excursion of a diaphragm by an interferential method. This instrument which I call a phonometer, is also susceptible of absolute measurements, but is here used only to obtain the ratio of two compressions.

The instruments used began with a wooden organ-pipe, picked up from a number of old pipes. The input of energy was measured by measuring the pressure in the pipe by a small water-manometer, and the rate of air-supply by the falling of a cylindrical gasometer. The result gave the efficiency of 0,0013, showing, as suspected by Lord Rayleigh that nearly all the energy is wasted. An improved pipe was then constructed, all of metal, with a symmetrical lip, as in the steam-whistle, so that every factor could be regulated, including the width of the lip, and the thickness of the stream of air, regulated by a cone which changes the width of the ring through which air is blown. The efficiency now increased to 0,0038, although it is not certain that this was the greatest attainable. I have good reason to suppose that this is the order of efficiency attained by steam-whistles, as will be shown presently. The output of this improved pipe was 1,215 ergs/sec, when blown with a pressure of 1,1 cm of water. When blown with a pressure of the order of half an atmosphere it could be heard half a mile away, the lip being then much wider open.

The next experiments were upon several wind-instruments played by professional musicians belonging to Sig. Creatones Italian Band. The pressure was measured by a water gauge introduced into the corner of the mouth while blowing, to which even the players of reed-instruments soon accustomed

themselves. This method, as I afterwards ascertained, was the same as that used by Barton and Lord Rayleigh.

To measure the volume, the musician was invited to expel all the air from his lungs, inspire from the gasometer, and after blowing for a convenient period, to return the remaining contents of his lungs to the gasometer, the difference representing his consumption. Three observers acted, one at the phonometer, who decided when the sound was steady, a second who took the time of starting and stopping and a third who read the steady gaugepressure. The results are given below, and the input may be compared with Lord Rayleighs on the horn, which is of the same order, 2×10^6 erg/sec.

For a stringed instrument the violin was chosen, being champed horizontally, and played mechanically by a bow drawn over it by a cord fastened to a weight by which a good tone was obtained. From the tension of the cord and the velocity the input was measured. Being very anxious to obtain some data on the human voice, and appreciating the difficulty of obtaining the input on account of the impossibility of introducing a pressure-gauge below the larynx, I proceeded in the following rough and ready manner. I found that on singing steadily, and then suddenly closing the lips on a gauge, while maintaining the same estimated stress on the lungs, tolerably regular results were obtained for the pressure. The volume was obtained as before.

Considering the results, the striking fact is the very small efficiency of all musical instruments, none of them being of an order greater than that already found for the pipe. The number for the bombardino is probably too large, but the apparent ease of playing this instrument was very noticeable at the time of the observations. It is also noticeable, if the observations have any value, that the efficiency of the voice is greater than that of any instrument, with the possible excertion of the bombardino. The efficiency of the stringed instruments apears less than that of the wind. No stress is to be laid on the results for the oboe, on account of the large admixture of overtones, which were not taken into account by the phonometer.

		Pressure	Vol./time	Energy input	Sound output	Efficiency
Brass	Cornet	13 cm	25,6 $\frac{cm^3}{sec}$	$6{,}7 \times 10^6 \frac{erg}{sec}$	$7{,}7 \times 10^3 \frac{erg}{sec}$	0,0011
	French Horn	18,2	70,0	12,5	47,3	0,0038
	Bombardino	17	58,1	3,2	123,1	0,0127
Reeds	Saxophone soprano	22	102,5	22,0	19,7	0,0009
	Clarinet	16	46,7	7,3	30,7	0,0042
	Oboe	25	24,0	5,9	0,3	0,00005
	Voice	6	199,0	11,6	110,0	0,0095
	Violin			4,8	2,5	0,00052

Perhaps the best summing up of the results is contained in the statement that it would require the blowing of about ten million cornets to emit a horse-power. The futility of the proposals sometimes made to extract power from sound is made apparent. The above experiments were made in November, 1902.

In order to obtain some data for conclusions as to the performence of fog-signals, I shall give an account of some experiments made in the summer of 1901 on the audibility of sound, a subject investigated first by Toepler and Boltzmann, then by Lord Rayleigh and Max Wien. The method of work was to set the phone in operation with a constant intensity, while an observer went to a sufficient distance and listened. The observer at the phone covered and uncovered the orifice, so as to stop and start the sound at instants unknown to the listener, who signaled by raising the arm when he heard the sound. As the distance increased, the difficulty of making a judgment as to wether the sound was heard or not increased, which was indicated to the observer at the phone by the length of time taken by the listener to raise his arm after the sound was started. When there were as many right judgments as wrong ones, the limit of audibility was assumed to have been reached. This method obviates the fatigue of the ear due to prolonged attention, as the stimulus is continually renewed, and the results showed a tolerably good agreement between different observers and between the results for the same observer at different times.

The experiments were carried on on the smoothly cropped lawn at Clark University, and at Mount Desert, Maine, where the phone could be placed over a large expanse of smooth sea-water in the harbor, as I had found from measurements with the phonometer that it was very important to take into account the nature of the reflecting surface over which the sound is propagated. Experiments were made either at night, at Worcester, or at about sun-down, at Mt. Desert on evenings when the sea was of a glassy smoothness and there where no disturbing sounds. An observer was sent out in a boat, sometimes to a distance of half a mile, and the distance determined by a sextant and a surveyors transit. The phone was placed at the end of a wooden pier extending some distance over the water. The shores were not of sufficient height to produce echoes of any importance, and the water was quite clear of obstructions. A variety of observers were made use of „men, women, and children" of all degrees of skill in observation. Since by 1. the strength of the sound is proportional to the amplitude of the excursion of the diaphragm, and by 3. the distance for a given compression to the strength of the source, the ratio of the micrometer-deflection to the distance of vanishing audibility should be constant for observers of equally acute hearing. These ratios, in arbitrary units, were as follows, over water and over grass respectively.

Water.				Grass.		
Observer.	Date.			Observer.	Date.	
E. W.[1])	Aug. 24	144		A. W.[5])	Aug. 31	504
B. S.[2])	„ „	188		H. C.[6])	„ „	666
E. S.[3])	„ „	187		P. K.	„ 20	295
P. K.[4])	„ 20	166		E. W.	Sept. 3	514
E. W.	Sept. 3	101		A. W.	July 21	382
E. W.	„ „	148			mean.	472
E. W.	„ 5	95				
E. W.	„ „	141				
	mean.	146				

The striking thing about the figures is that the result for grass is more than three times as great as for water, corre-

1) Woman. 2) Sailor. 3) Non-musical philologist. 4) Physician. 5) Physicist. 6) Two children.

sponding with the wellknown fact that sounds are heard a long way over water. If however, we consider the water to be a perfect reflector, the effective strength of the source would be doubled, while if we consider the grass to be non-reflecting, or acoustically a „black body“ we should expect the sound to be audible just twice as far over water but not three times. It accordingly would seem that the grass not only does not reflect the sound, but actually destroys some of it, probably by friction of the tangential component of the motion, by absorption, or in some hitherto not considered manner. This point I am now investigating. I mention this point in order to show that experiments made over grass to determine minimum audibility will require some correction.

Reducing the values for water to absolute measure, considering the water as a perfect reflector, I find for frequency 256 the compression

$$s = 8.88 \times 10^{-9}.$$

This agrees rather unexpectedly well with the value 6×10^{-9} obtained by Lord Rayleigh over grass whereas if my results for grass are used my value will be over three times larger. It is of course possible that the air over the water was so much more homogeneous than over the land that my results are illusory, still I feel that the result deserves attention.

I shall now make use of these results in order to obtain some information regarding fog-signals. I have not yet had the opportunity of testing the input of any actual signals, but I feel sure that there are no signals in the United States consuming the 130 and 600 horse-power attributed by Lord Rayleigh to the St. Catherines and Scottish signals. In the Report on Log-signal Experiments in the Report of the U. S. Light-house Board, 1894, by Major William R. Livermore, there is contained information as to the coal-consumption of a large number of signals. When reduced to continuous blowing, it is found that the average consumption for eighteen ten-inch whistles is 0,298 tons per hour.

It is impossible to tell how much coal the boiler uses per horse-power-hour, but if we assume about twenty pounds the boiler would be of about thirty-three horse-power. In

fact the keeper of the Duck Island Light has informed me that the boiler was called a thirtyhorse-power boiler. This whistle, which is one of those for which the above figures are given, I have often heard plainly at a distance of nine miles. The audible distance given by Major Livermore for such a whistle is twenty miles in favorable weather. I am informed that the Duck Island whistle has been heard at a distance of twenty-four miles, but this is probably extraordinary. Taking then twenty miles as the distance of extreme audibility, and using my value for s by 2. and 3. we find the sound emitted to be

$$W = \varrho \frac{\omega^3 \omega}{2} r^2 s^2 = 1{,}25 \times 10^6 \frac{\text{erg.}}{\text{sec.}}$$

giving an efficiency of 0,00056. Thus the efficiency would be of the order, but less, than that of an organ pipe, as was to be expected. This is less than the efficiency attributed by Lord Rayleigh to a siren, by making two assumptions.

Finally consider the phone described above. I find that with a current of 14 amperes, and a voltage of 0,12 volts at the terminals of the coil M, there is an output of $1{,}396 \times 10^4$ erg/sec giving an efficiency of 0,083. If we consider the whole voltage of the storage cell which is more than enough to drive the phone and auxiliary fork, we still have the efficiency 0,005. I therefore feel justified in believing that the phone described above is the most efficient sound producer known, and to assert that the best way to produce sound is not by blowing air or steam through orifices, where most of it is blown through without effect, but by actual push and pull of air into a resonator, probably by electrical means. I am now having constructed a large apparatus on this principle, to be driven by a dynamo, with which I hope to obtain still better results. I present the foregoing figures with reserve, hoping to improve upon them hereafter.

(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

111. Über den von Wirkungssphären freien Raum in einer Flüssigkeit und über das Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung.

Von **Max Reinganum** in Münster i. W.

Eine von Boltzmann gegebene, im folgenden vorangestellte Beziehung für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf[1]) soll zu einigen Schlüssen benützt werden.

Gegeben seien die Volumeneinheiten einer Flüssigkeit und des mit ihr in Berührung stehenden Dampfes. Für ein beliebiges Molekül des Systems verhält sich die Wahrscheinlichkeit, daß es sich in der Flüssigkeit, zu derjenigen, daß es sich im Dampfe befindet, wie der für dasselbe verfügbare Raum $1 - B_f$ in der ersten zu dem verfügbaren Raume $1 - B_\vartheta$ in der zweiten Phase, multipliziert mit $e^{3\chi/m c^2}$. In letzterer Funktion bedeutet χ die Arbeit, welche beim Übergang eines Moleküls von der Flüssigkeit in den Dampfraum geleistet werden muß. Sie ist gleich $2 m U$ zu setzen[2]), wenn m die Masse eines Moleküls und U die Verdampfungswärme der Masseneinheit abzüglich der äußeren Arbeit bezeichnet. c^2 ist das Mittel aus den Quadraten der molekularen Geschwindigkeiten.

Wir führen ferner die Molekülzahlen N und ν in der Flüssigkeit und im Dampfe ein. Dieselben verhalten sich wie die bezeichneten Wahrscheinlichkeiten des Vorkommens eines Moleküls in einer der Phasen. Daher lautet der schon ausgesprochene Satz:

$$\text{(1)} \qquad \frac{N}{\nu} = \frac{1 - B_f}{1 - B_\vartheta} e^{\frac{3\chi}{m c^2}} .$$

Die Molekülzahlen in der Volumeneinheit verhalten sich wie

1) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 167. Leipzig 1898.
2) l. c. p. 168.

die Dichten ϱ_f und ϱ_ϑ der Flüssigkeit und des Dampfes. Berücksichtigen wir ferner die bekannte Beziehung

$$\frac{c^2}{3} = \frac{R\,T}{M}, \tag{2}$$

in welcher R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht bedeutet, so ergiebt sich mit Rücksicht auf den Wert für χ:

$$\frac{\varrho_f}{\varrho_\vartheta} = \frac{1 - B_f}{1 - B_\vartheta}\, e^{\frac{2\,M\,U}{R\,T}}. \tag{3}$$

Setzt man in (3) für U den Wert $a(\varrho_f - \varrho_\vartheta)$ und für B die theoretische Volumenfunktion ein, so gelangt man zu der l. c., p. 169 mitgeteilten Gleichung. Obwohl dieselbe zu interessanten Beziehungen zu der zugrunde gelegten Zustandsgleichung führt, kann dieselbe praktisch nicht verwendet werden, da erstens die Annahme über die Form der inneren Verdampfungswärme zu begrenzt ist[1]), und zweitens B als Funktion des Volumens nur bis zu Gliedern solcher Ordnung bisher bekannt ist, daß die Eigenschaften von Flüssigkeiten mit Hülfe derselben noch nicht dargestellt werden können. Es scheint mir daher nützlich zu sein, auf die allgemeinere Gleichung (3) zurückzugehen und aus dieser die Größe $1 - B_f$, die der theoretischen Berechnung so große Schwierigkeiten entgegensetzt, empirisch zu bestimmen.

Die Bedeutung von $1 - B_f$ ist folgende. Denken wir uns um den Mittelpunkt eines jeden Moleküls eine Kugel beschrieben, deren Radius gleich dem Molekulardurchmesser σ ist, so ist ein Teil des Raumes von diesen Kugeln erfüllt, der in der Volumeneinheit frei bleibende Raum, der also einem punktförmigen Moleküle zur Verfügung stehen würde, ist gleich der Größe $1 - B_f$. Dabei ist schon in Rücksicht gezogen, daß die gedachten Kugeln sich zum Teil ein oder mehrfach überdecken. B ist von der in die Zustandsgleichung eintretenden Größe b zu unterscheiden. Während der Grenzwert von B für große Volumina gleich dem achtfachen Volumen der

1) Vgl. M. Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung p. 30—37, 79—85 etc.; Inaug.-Diss. Göttingen 1899.

Moleküle ist, beträgt der Grenzwert von b nur das Vierfache des von den Molekülen eingenommenen Raumes.

Wir formen Gleichung (3) um, indem wir uns auf Temperaturen beschränken, bei welchen die Dichte des Dampfes so gering ist, daß wir B_ϑ neben der Volumeneinheit vernachlässigen können, und erhalten als Gleichung für die innere Verdampfungswärme:

$$U M = \frac{R T}{2}\left[\ln \frac{\varrho_f}{\varrho_\vartheta} - \ln(1 - B_f)\right]. \tag{4}$$

Nach Griffiths und Marshal[1]) beträgt die molekulare Verdampfungswärme des Benzols bei 20° C. 8103 cal. und bei 50° C. 7743 cal. $U M$ ist durch Subtraktion von $R T$ zu erhalten, wenn R gleich 1,991 gesetzt wird. Ferner folgt nach einer Formel von Luginin[2]) für den Ausdehnungskoeffizienten des Benzols $\varrho_{f 20^\circ} = 0,8800$ und $\varrho_{f 50^\circ} = 0,8473$. Der Dampfdruck p beträgt bei 20° 75,0 mm und bei 50° 272,0 mm Quecksilber. Die Dichte des Dampfes berechnet sich aus der Formel:

$$\varrho_g = \frac{p \,.\, M}{62400 \,.\, T}.$$

Einsetzen der Werte in (4) ergibt:

$$1 - B_{f 20^\circ} = 1,766 \,.\, 10^{-8} \text{ ccm},$$

$$1 - B_{f 50^\circ} = 2,070 \,.\, 10^{-7} \text{ ccm}.$$

Für den Siedepunkt ergibt sich mit dem Werte 7367 für die molekulare Verdampfungswärme und mit der Dichte 0,8127:

$$1 - B_{f 80,2^\circ} = 1,807 \,.\, 10^{-6} \text{ ccm}.$$

Die Genauigkeit dieser Werte hängt natürlich davon ab, wie weit die Bedingungen der Theorie an der zugrunde gelegten Flüssigkeit, und bei Flüssigkeiten überhaupt, erfüllt sind. Da Benzol sich in bezug auf das Gesetz der übereinstimmenden Zustände normal verhält, so ist zu erwarten, daß die berechneten Werte wenigstens die Größenordnung richtig wiedergeben. Heben sich die Kräfte im Innern nicht ganz auf, eine

1) C. H. Griffiths u. J. T. Marshall, Phil. Mag. **41.** p. 1. 1896.
2) Luginin, Ann. d. Chim. (4) **11.** p. 453. 1867.

früher von mir eingeführte Annahme, so würden die numerischen Werte von denen verschieden sein, welche die Theorie rein elastischer Kugeln ergeben würde, jedoch ihre physikalische Bedeutung behalten.

Der von Wirkungssphären nicht überdeckte Raum ist also bei Flüssigkeiten unterhalb ihres Siedepunktes ein äußerst geringer Bruchteil des Gesamtraumes.

Er ist ferner eine starke Funktion der Temperatur bez. des Volumens. Während er bei 20° ungefähr gleich einem Kubus von $^1/_{10}$ mm Kantenlänge ist, beträgt er bei 50° schon mehr als das Zehnfache, bei 80° das Hundertfache dieses Wertes.

Auf sehr kleine Werte für den freien Raum deuten auch die äußerst kleinen mittleren Weglängen hin, die Hr. Riecke[1]) aus der Diffusion wässriger Lösungen berechnet hat.

Es wäre von Interesse, die Weglängen l in Benzol oder anderen normalen Flüssigkeiten aus der Rieckeschen Gleichung zu bestimmen, durch Messung der Diffusion solcher Stoffe, welche sich in bezug auf das Molekulargewicht und die Konstitution möglichst ähnlich wie das Lösungsmittel verhalten. Man kann dann annehmen, gleichzeitig die Weglängen des letzteren angenähert zu erhalten. Aus der Beziehung von Clausius[2])

$$l = \frac{2{,}8285 \,.\, (1 - B_f)}{\Omega}$$

läßt sich dann die Oberfläche Ω der Raumsumme $1 - B_f$ bestimmen, und es würden die Daten vorliegen, um auch in bezug auf die in die Zustandsgleichung eintretende Größe b noch weiter vorzudringen.

Gleichung (1) gestattet ferner eine Anwendung auf die Theorie der Lösungen. Es sei die verdünnte Lösung eines nicht flüchtigen Stoffes gegeben. Das Lösungsmittel sei im Überschuß vorhanden, so daß bei Konzentrationsänderungen die Zahl der um ein gelöstes Molekül gelagerten und etwa in ihrer Konstitution beeinflußten Moleküle konstant bleibe und klein

1) E. Riecke, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. p. 564. 1890.

2) R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie III. 2. Aufl. p. 54 u. 65. Braunschweig 1889—1891.

sei gegen den unverändert bleibenden Teil des Lösungsmittels. Damit ist gegeben, daß der von den inneren Kräften herrührende Potentialunterschied χ ungeändert bleibt, die innere Verdampfungswärme also die des reinen Lösungsmittels ist. In Gleichung (1) tritt dann zu χ die bei dem Verdampfen eines Moleküls zur Zurückdrängung des gelösten Stoffes zu leistende Arbeit; dieselbe ist aus rein kinetischen Gründen aus den Gasgesetzen zu berechnen.[1]) Da m/ϱ_f der von dem Moleküle in der Flüssigkeit eingenommene Raum ist, so ist bei der Verdampfung die Arbeit $P.m/\varrho_f$ zu leisten, wenn P den Druck des gelösten Körpers bezeichnet.

Wir wenden Gleichung (1) auf die Volumeneinheit des ungeändert bleibenden Teiles der Flüssigkeit an. Es bleiben dann N und $1 - B_f$ unverändert. Wir erhalten daher, wenn wir die Größen, welche sich bei einer Lösung verändern können, mit gestrichenen Buchstaben bezeichnen:

$$\frac{N}{\nu'} = \frac{1 - B_f}{1 - B'_\vartheta}\, e^{\frac{3}{m c^2}\left(\chi + \frac{m P}{\varrho_f}\right)}. \tag{5}$$

Division durch (1) ergibt unter Vernachlässigung der Größen B für den Dampf:

$$\frac{\nu}{\nu'} = e^{\frac{m P}{\varrho_f}}. \tag{6}$$

Bezeichnet M_g das Molekulargewicht des gelösten Stoffs und ϱ_g die in der Volumeneinheit enthaltene Menge desselben, so ist der Druck des gelösten Stoffes:

$$P = \frac{R\,T\,\varrho_g}{M_g}.$$

ϱ_f/M ist gleich der Zahl N der Gramm-Moleküle des Lösungsmittels pro Volumeneinheit, ϱ_g/M_g bedeutet die auf dasselbe Volumen fallende Zahl n gelöster Moleküle. ν und ν' sind proportional den Dampfdrucken p und p' der reinen Flüssigkeit und der Lösung.

1) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl., p. 241—242. Stuttgart 1900. Speziellere Beweise haben L. Boltzmann, H. A. Lorentz und E. Riecke gegeben.

Durch Beachtung dieser Beziehungen erhalten wir daher aus (6):

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{n}{N},$$

d. h. das Gesetz von Raoult ist erfüllt.

Dasselbe folgt also aus dem zugrunde gelegten allgemeinen Satz. Da dieser trotz seiner mehrfachen Beziehungen zur Thermodynamik kinetischer Natur ist, so kann daher das Gesetz von Raoult ebenfalls als aus der kinetischen Theorie abgeleitet betrachtet werden.

(Eingegangen 2. Oktober 1908.)

112. Über mögliche Größe der optischen Resonatoren.

Von J. Kossonogoff in Kiew.

In einigen Mitteilungen[1]) habe ich gezeigt, daß die selektive optische Reflexion von der Mikrostruktur der reflektierenden Oberfläche *quantitativ* abhängt. Aus meinen Untersuchungen ergab sich: 1. daß die Körner der Oberfläche eines farbigen Körpers die Rolle der Resonatoren für Lichtwellen spielen[2]), 2. daß diese Körner in untersuchten Fällen (Schuppen der Schmetterlingsflügel, farbige Metallschichten, Films von den Anilinfarben) eine annähernd kugelförmige Gestalt haben, und 3. daß die von einer solchen Fläche reflektierenden Wellenlängen den Durchmessern der Körnchen fast gleich oder zweimal so groß sind.

Es hat sich auch erwiesen, daß 1. auf ein und dieselbe Lichtwelle die Körner von *demselben* Stoffe resonieren können, die die eine oder die andere oben genannte Bedingung befriedigen, und daß 2. umgekehrt ein Körnchen nicht nur auf eine *einzige* Lichtwelle, sondern auf eine *Reihe* von Wellen resonieren kann, deren Längen im Verhältnisse 1 : 2 : 3 . . . zueinander stehen. (Mindestens ist das für zwei Wellen bewiesen.) Auf solche Weise ist das Vorhandensein und die Möglichkeit der multiplen (sui generis) optischen Resonanz bewiesen.[3]) Um eine Vorstellung über diesen Gegenstand zu geben, wollen wir ein Beispiel anführen:

1) I. Kossonogoff, Phys. Zeitschr. **4.** p. 208, 258, 518. 1903.

2) Dieselbe Ansicht ist von Hrn. R. Wood (Phil. Mag. April 1902 p. 396, Oktober 1902 p. 425) etwas früher auf Grund qualitativer Untersuchungen ausgesagt. Vgl. Phys. Zeitschr. **4.** p. 518. 1903.

3) Ähnliches ist von Hrn. H. Rubens u. E. Nichols (Wied. Ann. **60.** p. 456. 1897) für Wellen von 23,7 μ Länge bewiesen. Vgl. auch Du Bois (Wied. Ann. **46.** p. 548. 1992; **48.** p. 546. 1893); Du Bois u. H. Rubens (Wied. Ann. **49.** p. 593. 1893).

Silberschicht	$d = 459\ \mu\mu$	$\lambda = 480\ \mu\mu$
„	$d = 429\ \mu\mu$	$\lambda = 440\ \mu\mu$
„	$d = 314\ \mu\mu$	$\lambda = 610\ \mu\mu$
Neuviktoriagrün[1])	$d = 363\ \mu\mu$	$\lambda = 621\ \mu\mu$
„	$d = 363\ \mu\mu$	$\lambda < 467\ \mu\mu$.[2])

Hier bedeutet d den mittleren Durchmesser der Körnchen und λ die mittlere reflektierte oder absorbierte Wellenlänge.

Jetzt vergleichen wir die von mir erzielten experimentellen Resultate mit den theoretischen Forderungen. Die Theorie gibt[3]) für die Schwingungsdauer einer leitenden Kugel

$$\tau = \frac{2\pi d}{v\sqrt{3}}$$

und für die von der Kugel ausgestrahlte Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi d}{\sqrt{3}},$$

wenn die Kugel in ein Mittel von der Dielektrizitätskonstante $D = 1$ eingebettet ist. Diese Wellenlänge entspricht dem, sozusagen, optischen „Grundton“ der Kugel. Wenn wir aber die Möglichkeit der multiplen Resonanz in Anspruch nehmen, so können wir erwarten, daß ein Körnchen von einem Durchmesser d auf eine Reihe von Wellen resonieren kann, welche die Größen

$$\lambda = \frac{2\pi d}{\sqrt{3}}, \quad \lambda' = \frac{\pi d}{\sqrt{3}}, \quad \lambda'' = \frac{\pi d}{2\sqrt{3}} \text{ etc.}$$

haben. Dies gibt für diese Reihe von Wellen annähernd die Größen:

$$\lambda = 3{,}6\, d, \quad \lambda' = 1{,}8\, d, \quad \lambda'' = 0{,}9\, d \text{ etc.}$$

Nun wollen wir sehen, inwieweit solch eine theoretische Forderung mit den experimentellen Angaben zusammenfällt.

---

1) Anilinfarbe von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

2) Das zweite Absorptionsband in der Schicht von Viktoriagrün beginnt bei $\lambda = 467\ \mu\mu$ und reicht über den ultravioletten Teil des Spektrums hinaus; da ich aber kein *Meß*instrument für Untersuchungen auf diesem Gebiet hatte, so konnte ich keine genaue Mittelwellenlänge bestimmen.

3) J. J. Thomsen, Recent Researches in Electr. p. 370; H. Poincaré, Oscill. Electr. p. 91. 1894; A. Lampa, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 112. (IIa) p. 51. 1903.

In der nachfolgenden Tabelle sind diese Angaben folgendermaßen zusammengestellt: in der ersten horizontalen Kolumne sind die experimentell gefundenen Durchmesser d der Körnchen gegeben, in der zweiten die mittleren Wellenlängen λ des von der untersuchten farbigen Schicht reflektierten (oder absorbierten) Strahlenkomplexes, in der dritten die nach dem gefundenen d berechneten Wellenlängen λ' oder λ'' und schließlich in der vierten Kolumne die Größen

$$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100 \text{ oder } \frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100.$$

A. Schuppen der Schmetterlingsflügel.

d $\mu\mu$	687	672	666	664	610	608	607	605	603	601	570
λ $\mu\mu$	660	655	632	650	628	545	632	576	627	545	556
$\lambda'' = 0{,}9\,d$	618	605	599	598	557	547	546	545	543	541	513
$\frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$	+6	+8	+5	+8	+11	0	+12	+5	+13	+1	+8
d $\mu\mu$	573	562	548	548	538	535	534	526	515	483	473
λ $\mu\mu$	560	556	550	577	537	557	532	526	500	475	465
$\lambda'' = 0{,}9\,d$	516	506	493	493	484	482	481	473	464	435	426
$\frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$	+8	+9	+10	+15	+10	+13	+10	+10	+7	+8	+8
d $\mu\mu$	440	426									
λ $\mu\mu$	460	435									
$\lambda'' = 0{,}9\,d$	396	383									
$\frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$	+14	+12									

B. Farbige Metallschichten.

d $\mu\mu$	389	385	335	326	318	314	300	291	250	298	283
λ $\mu\mu$	630	630	625	681*	620	610	595	570*	585*	575	530[1]
$\lambda' = 1{,}8\,d$	700	693	603	587*	572	565	540	524*	450*	536	509
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100$	−11	−10	+4	+15*	+8	+7	+9	+8*	+23*	+7	+4
d $\mu\mu$	264	244	240	221							
λ $\mu\mu$	490	500*	482*	490*							
$\lambda' = 1{,}8\,d$	475	439*	432*	398*							
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100$	−3	+12*	+10*	+19*							

* Die Körner sind in Kollodium oder Gelatine eingebettet.

1) Diese mittlere Wellenlänge (für eine Platinschicht) konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

C. **Anilinfarbenschichte.**

$d\,\mu\mu$	363	334	326	325	308	307	298	288
$\lambda\,\mu\mu$	621	571	566?	603	590	535	514	571
$\lambda' = 1{,}8\,d$	653	601	587	585	554	552	522	518
$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda}\,100$	−5	−5	−2?	+3	+6	−3	−2	+9

Indem wir die angeführte Tabelle betrachten, bemerken wir, daß die experimentellen Angaben den theoretischen Forderungen sehr nahe entsprechen und hierin können wir eine Bestätigung der Theorie sehen. Die Abweichungen

$$\left(\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda}\,100 \text{ oder } \frac{\lambda - \lambda''}{\lambda}\,100\right),$$

welche hier statt haben, stammen von zwei Ursachen her. Die erste von ihnen ist eine subjektive und besteht darin, daß die Grenzen des von einer Schicht reflektierten Strahlenbündels nicht mit voller Sicherheit[1]) gefunden werden konnten; dadurch muß ich einen Fehler von ca. 10 Proz. für die gefundenen Wellenlängen λ (bei Lepidoptera und Metallen) als möglich halten. Bei Anilinfarben war λ nach der Beobachtung der *Absorptionsstreifen* gefunden; hier ist obiger subjektiver Fehler viel kleiner und erreicht etwa 1 Proz.

Die zweite Ursache der Fehler liegt in der Natur der Erscheinung selbst und ist aus folgender Überlegung leicht verständlich. Beobachten wir Absorptionsstreifen in den Lösungen von einer Anilinfarbe, so finden wir folgendes: *je mehr* wir die Lösungen *verdünnen*, desto *enger* wird das Absorptionsband und umgekehrt. Daraus schließen wir, daß *je dichter die Resonatoren in einem Lösungsmittel gelagert sind, d. h. je mehr ihre gegenseitige Induktion stattfindet, desto breiter werden die Absorptionsbänder.*[2]) Dies hat eine wichtige Bedeutung bei der Qualifikation der Angaben, die die Anilinfarben betreffen. Für die Untersuchung der Absorptionsbänder der Anilinfarben nahm ich verhältnismäßig dicke (etwa 5 μ), auf eine besondere Weise präparierte Spiegelschichten von diesen Stoffen; dadurch

1) Ich hatte kein *Meß*instrument dazu und arbeitete bloß mit dem Spektroskop und dem Auge.

2) Dies steht im Einklang mit der theoretischen Forderung (J. J. Thomson, l. c. p. 533).

waren günstige Bedingungen dafür gegeben, daß die gegenseitige Induktion der Körnchen eine bedeutende Rolle spielen könne. Als Folge dieses Umstandes erschien die Verbreiterung des beobachteten Absorptionsbandes gegen jene Dimension, die es im Falle möglichst voller Beseitigung der gegenseitigen Induktion haben mußte, und die wir als „normale“ bezeichnen dürfen. Die Verbreiterung der Absorptionsbänder beim Verdichten der Lösung erfolgt aber *asymmetrisch;* wenn dem jedoch so ist, so kann die mittlere Wellenlänge des verbreiterten Absorptionsbandes mit der des normalen Bandes nicht zusammenfallen.

Die quantitativen Angaben, welche ich aus meinen Untersuchungen erzielt habe, zeigen, daß die Verschiebung der Mitte eines Absorptionsbandes beim Übergang von einer sehr verdünnten Lösung (ca. 0,005 Proz.) zu einer dickeren (ca. 0,1 Proz.), etwa 6—8 Proz. erreicht, d. h. um solch einen Teil seiner Größe ändert sich der Wert der mittleren Wellenlänge λ des von der Schicht absorbierten Strahlenkomplexes. Zum Beispiel habe ich gefunden: I. Lösung 1 g Methylviolett in 1000 ccm Alkohol: Absorption von $\lambda_1 = 653\,\mu\mu$ bis $\lambda_2 = 467\,\mu\mu$; mittlere absorbierte Wellenlänge $\lambda = 571\,\mu\mu$. II. Lösung 1 g Methylviolett in 32000 ccm Alkohol: Absorption von $\lambda_1' = 597\,\mu\mu$ bis $\lambda_2'' = 589\,\mu\mu$; mittlere absorbierte Wellenlänge $\lambda' = 593\,\mu\mu$:

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} \cdot 100 = +\,5{,}6[1]\,.$$

Dieser Umstand zwingt uns zuzulassen, daß im Falle von Anilinfarben die nach der Untersuchung einer dicken trockenen Schicht gefundene mittlere Wellenlänge des Absorptionsbandes ähnlicherweise bis ca. 8 Proz. von der „normalen“ Absorptionswellenlänge verschieden sein kann.

Für die Metallschichten und Schuppen von Lepidoptera spielt diese Ursache keine wichtige Rolle, da in diesen die Körner ziemlich voneinander entfernt sind, so daß man den Einfluß der gegenseitigen Induktion für ziemlich klein halten kann.

---

1) Eingehende Untersuchung über diesen Gegenstand ist auf meine Anregung von Hrn. Bjalobjewski unternommen und jetzt ergänzt. Er hat in allen von ihm untersuchten Fällen *denselben* Verlauf der Erscheinung gefunden.

Auf solche Weise spielt bei dem Aufsuchen der wahren Größe λ, welche dem Durchmesser der Körnchen entspricht, für die Metallschichten und Lepidopteraschuppen die erste Fehlerursache und für die Anilinfarben die zweite eine wichtige Rolle. Der Einfluß dieser beiden Ursachen ist aber recht verschieden, wie aus folgendem leicht ersichtlich ist. Die Größe der Wellenlänge λ für Metallschichten und Lepidopteraschuppen war größtenteils nach dem Vergleichen der Farbe[1]) der zu untersuchenden Schicht mit den Farben eines objektiven Spektrums gefunden, das auf eine kalibrierte Skala entworfen war. Das Auge orientiert sich immer leichter im linken (zum Rot näheren) helleren Teile des Spektrums; indem wir die Reflexion von einer Schicht (z. B. von einer Schuppe) beobachten, bemerken wir die reflektierten Strahlen im linken Teile des Spektrums leichter als im rechten (violetten) und dadurch begrenzen wir unwillkürlich den reflektierten Strahlenkomplex mit längeren Wellen, als es in der Tat sein sollte. Auf solche Weise finden wir die mittlere Wellenlänge dieses Komplexes immer etwas größer, als sie wirklich ist.

Bei den Anilinfarben spielt die zweite Ursache die Hauptrolle, und zwar im recht entgegengesetzten Sinne: wegen der Asymmetrie der Verbreiterung des Absorptionsbandes gegen die „normale“ Dimension verschiebt sich die Mitte des Bandes in den dicken Schichten, wie oben gesagt ist, und zwar *immer* (in von mir untersuchten Farben) *zum violetten* Ende des Spektrums (also zu den geringeren Wellenlängen) hin. Dadurch müssen wir für Metalle und Lepidopteraschuppen im allgemeinen *positive* Werte von

$$\frac{\lambda - \lambda'}{\lambda} 100 \quad \text{oder} \quad \frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} 100$$

erhalten, für Anilinfarben dagegen — *negative*, was sich auch als tatsächlich ergibt, wie man aus der oben angeführten Tabelle ersehen kann.

Weiter können wir aus der Tabelle auch den Einfluß des die Körner umfassenden Mediums sehen: bei den Zahlen, welche mit dem Zeichen * versehen sind, erblickt man die größten Abweichungen der experimentellen Angaben von den theoretischen.

1) Vgl meine erste Mitteilung. Phys. Zeitschr. 4. p. 209. 1903.

Diese großen Abweichungen werden jedoch leicht erklärbar, wenn man in Betracht zieht, daß diese Fälle sich auf die in Kollodium oder Gelatine eingebetteten Resonatoren (gewöhnliche photographische oder Lippmannsche Films) beziehen. Dieses Resultat entspricht sehr gut einer Schlußfolgerung der theoretischen Untersuchung von Hrn. A. Lampa, welche den Fall betrifft, wenn die Resonatoren von einer dünnen Schicht von Dielektrikum ($D > 1$) umkleidet sind: die von einem Resonator in die Luft ausgestrahlte Wellenlänge ist in diesem Falle etwas *größer* „als die Wellenlänge der von der Kugel allein ausgehenden Strahlung“.[1])

Was die Genauigkeit der Messungen der Körnchendurchmesser betrifft, so war diese sehr groß: der Messungsfehler war in jeder Messungsreihe nicht größer als 6 $\mu\mu$ für ein Körnchen; doch sind *die Körner selbst etwas ungleich*: bei den Schuppen z. B. erreichen die mittleren Abweichungen der Durchmesser der Körnchen an verschiedenen Stellen ca. 8 bis 9 Proz.

Wenn wir nun alles Obenerwähnte in Betracht ziehen, so werden die Abweichungen zwischen den experimentellen Angaben und denen der Theorie leicht verständlich.

Auf Grund der Angaben der oben angeführten Tabelle können wir, so scheint es mir, sagen:

1. Die selektive optische Reflexion hängt von der Mikrostruktur der das Licht reflektierenden Oberfläche *quantitativ* ab.

2. Die Körner, aus welchen die reflektierende Schicht zusammengestellt ist, können als Resonatoren für optische Schwingungen in demselben Sinne aufgefaßt werden, wie die Leiter als Resonatoren für Hertzsche Schwingungen. Dabei ist auch multiple optische Resonanz möglich.

3. Das Verhältnis zwischen den linearen Dimensionen der optischen Resonatoren und den von ihnen reflektierten Wellenlängen entspricht der Theorie.

4. Die von uns gefundenen Resonatorengrößen sind nicht die einzigen, sondern nur einige von den möglichen. Es ist unzweifelhaft, daß auch kleinere Resonatoren möglich sind,

---

1) A. Lampa, l. c. p. 65.

die zu den von uns untersuchten im einfachen Verhältnisse stehen.

5. Die Resonatorenkörner in einer farbigen Schicht sind nicht von genau identischer Größe, diese letztere variiert etwas; die herrschende (mittlere) Größe der Resonatoren bedingt die Farbe der Schicht.

6. Bei dem Vorhandensein in einem Raume ziemlich dicht eingelagerter Resonatoren übt ihre gegenseitige Induktion einen Einfluß auf ihre Schwingungsdauer aus, wie es schon von Hrn. Dr. F. Kirchner für Lippmannsche photographische Films bei deren Aufquellen beobachtet ist.[1]) Bei seiner Untersuchung konnte aber auch das neue Dielektrikumwasser (außer Gelatine) auf die Erscheinung einen Einfluß ausüben.

7. Die Vergrößerung der gegenseitigen Induktion bedingt (in von mir untersuchten Anilinfarbenlösungen — Neuviktoriagrün, Kristallviolett, Cerise, Corallin, Methylviolett, Eosin bläulich, Phloxin, Fuchsin) *immer die Verkleinerung* der mittleren Wellenlänge vom absorbierten Strahlenkomplexe.

8. Das die optischen Resonatoren umgebende Mittel beeinflußt ihre Schwingungsdauer im Sinne der elektromagnetischen Theorie, wie es für Hertzsche Resonatoren von den Herren E. Aschkinass und Cl. Schaeffer[2]) bewiesen ist.

Kiew, Phys. Laboratorium d. k. Universität.

1) F. Kirchner, Sitzungsber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig 30. Juni 1902.

2) E. Aschkinass u. Cl. Schaeffer, Ann. d. Phys. 5. p. 489. 1901.

(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

113. The Influence of Low Temperatures upon Certain Color Indicators.

By E. L. Nichols and Ernest Merritt in Ithaka N. Y.

In the course of some recent experiments upon the optical behavior of organic bodies at low temperature, certain striking color changes were observed in bodies of the class used in chemistry as indicators when these were subjected to cooling under the influence of liquid air. It is the purpose of the present paper to describe the phenomena observed, particularly in the case of two typical substances, phenol-phthalein and cyanine, and to consider the bearing of the color changes shown by solutions of these indicators upon the accepted theory of this subject.

Experiments with phenol-phthalein.

1. A normal solution of sodium carbonate (Na_2CO_3), 53 g per liter, was saturated with phenol-phthalein at 15° C. This liquid, of the usual intense reddish purple, was placed in a test tube, the lower end of which was submerged in liquid air. Ice formed rapidly in the bottom of the tube, extending gradually upwards until the entire solution was frozen. The ice was slightly translucent and very faintly pink in color, but changed, upon warming, to a deep red before the melting point was reached. The color of the ice after this transformation appears to be a purer red than that of the unfrozen solution, as though a portion of the violet component of the color of the liquid had been suppressed.

When the tube of red ice, previously formed, was mounted within a cylindrical Dewar bulb, the bottom of the test tube being just above the surface of the liquid air, the restoration of the pale pink color began at the bottom of the tube creeping upward as cooling progressed. The line of demarcation was very sharp and it was evident that the change of color occurred suddenly and at a definite temperature. With more

dilute solutions the ice was snow white when cold, showing no trace of color, and became red as before upon warming. The column of ice from the test tube, when in the red state, was hard and when broken it was found that the color extended throughout the mass. There was no perceptible lack of homogeneity. When, however, pieces of the red ice were suspended in warm air it was noticed that, in process of melting a strongly colored red liquid drained away, leaving a clear colorless ice behind.

Similar results were consistently obtained with various strengths of the phenol-phthalein solution irrespective of the alkali employed; and solutions made by adding a few drops of the alcoholic solution of phenol-phthalein to water gave the same result.

2. In order to compare the phenomena just described with those occurring in an alcoholic solution of phenol-phthalein, from which water had been so far as possible excluded, a suitable amount of that indicator was dissolved in absolute alcohol which had been previously made alkaline by the immersion of a stick of dry sodium hydroxid ($NaOH$). The solution contained a sufficient amount of phenol-phthalein to give strong coloration to the liquid. When it was placed in a test tube and cooled by liquid air, in the manner previously described, a gelatinous mass distinctly pink (pale reddish purple) in color formed at the bottom of the tube and the lower portions of this jelly were subsequently converted into hard ice of the same color. Above the surface of the purple jelly the solution was entirely colorless and clear for a distance which depended upon the steepness of the temperature gradient through the liquid. The upper portion of the solution retained its original reddish purple color until a certain temperature was reached at which its color became lost. In this case it is to be noted that the loss of color occurs at a temperature above that at which alcohol begins to assume a solid form. The relative positions of these various zones or layers in the course of the experiment is shown in Fig. 1.

The color of the frozen alcoholic solution was observed to diminish appreciably with falling temperature; being more intense at the top of the hard ice than below. Upon the re-

petition of these observations with the alcoholic solution diluted by an equal bulk of water it was found that the purple solution retained its color, although with slightly diminishing intensities, down to the zone in which the gelatinous ice was forming. The latter however was clear with a distinct greenish yellow color, which was converted, at a still lower temperature, into an opaque mass of pale reddish purple or pink ice.

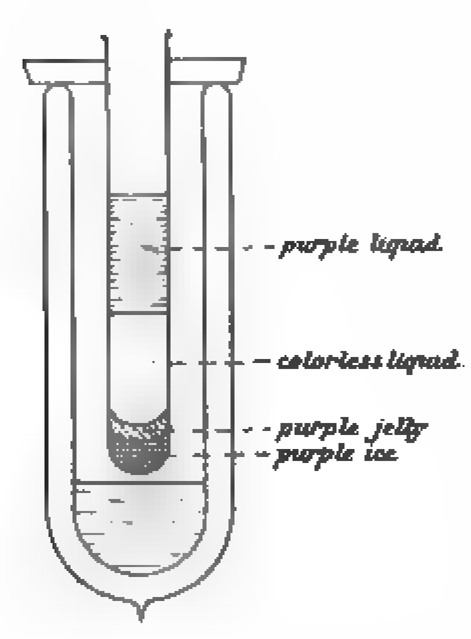


Fig. 1.

It was noted that only those portions of the ice assumed the pink color which, owing to their proximity to the liquid air, had been rapidly frozen. In parts of the tube above the surface of the liquid air the yellowish green jelly retained its color even when converted into solid form. Upon repeating the freezing of this solution in a tube the bottom of which did not reach the surface of the liquid air only yellow ice was formed and this, when subsequently submerged, did not turn purple. It appears therefore that the purple color is a result of sudden freezing.

3. To determine the temperatures at which these striking color changes occur, a ring shaped coil of No. 40 copper wire (diameter 0,0078 cm) with silk insulation was made. The diameter of the coil was 1,6 cm. The body of wire constituting the ring was approximately cylindrical and about 0,2 cm in diameter. By means of a framework of light glass tubing this ring was supported in a horizontal position within a test tube of diameter just sufficient to freely admit it. Wires of heavier copper were attached to the terminals of the coil and were carried vertically upward within the glass tubes which supported it. The resistance of the coil at room temperature (18,45°) was 14,90 ohms. The resistance of the insulation when the coil was submerged in aqueous solutions at room temperature was found to be about 100000 ohms.

This coil, the resistance of which was to be used for the measurement of temperatures, was calibrated by submergence

successively in melting ice, in a thick pasty mixture of carbon dioxide and ether (the temperature of which according to careful determinations by Olszewski, is $-79{,}80^0$), and in freshly prepared liquid air, the temperature of which probably varied but little from -192^0. The calibration curves of coils prepared from modern commercial copper wires differ so little from straight lines between -195^0 and 0^0, that one may for most purposes content himself with the determination of the three points just mentioned. Measurements of the coil at room temperature fell accurately upon the prolongation of the straight line joining the observation points at 0^0 and at $-79{,}8^0$. It is believed that for temperatures lying between these points the error of determination of the temperature of the coil nowhere exceeds $0{,}1^0$ C. By means of this coil it was found that the temperature at which the white ice, formed by the freezing of the normal solution of sodium carbonate saturated with phenol-phthalein, begins to assume a red color, is $-2{,}8^0$ C. The melting point of the red ice thus formed is $-2{,}1^0$ C.

The temperature at which the undiluted alcoholic solution described above loses its color is $-76{,}5^0$. The temperature of transition into jelly, and from jelly into ice, is more difficult of determination. These temperatures are however approximately -98^0 (formation of jelly) and -165^0 (production of hard ice). In the case of the 50 proc. solution, where the color change corresponds to the transition from liquid to jelly, the whole of the liquid being pink and the whole of the solid yellow, the temperature of transition was found to be -50^0.

4. In order to determine conclusively whether the red ice of the aqueous solution of phenol-phthalein is a homogeneous solid or whether, as the observations already described had led us to suspect, the color was due to an intensely red liquid permeating the mass of colorless ice, the following experiment was tried. An alkaline aqueous solution of the indicator was introduced into a thick walled glass of small bore. This was then sealed off at one end, and was connected with a Cailletet pump. The solution was frozen to white ice by the application of cold brine, into which a small amount of liquid air had been stirred. The tube, still surrounded by the brine,

was then allowed to rise in temperature until near the point of color change, when pressures up to about 200 atmospheres were applied by means of the pump. The ice column turned red, and upon release from pressure returned to its white form. This striking change of color could be observed at every stroke of the pump, the color disappearing as the pressure ran down by leakage between the strokes. It is evident that the red color of the ice is due to included particles of a liquid which has a slightly lower freezing point and which in this experiment is melted by pressure.

Experiments with Cyanine.

5. Crystals of cyanine were dissolved in alcohol and a few drops of the alcoholic solution were added to water. The solution was rendered colorless by the addition of sulphuric acid. When a test tube filled with the acidulated solution was placed over liquid air, in the manner already described, white ice formed in the bottom of the tube. To the upper portion, which was still liquid, sodium hydroxid was added until the solution had a strong blue color. This portion when frozen was still blue with a suggestion of purple at the top.

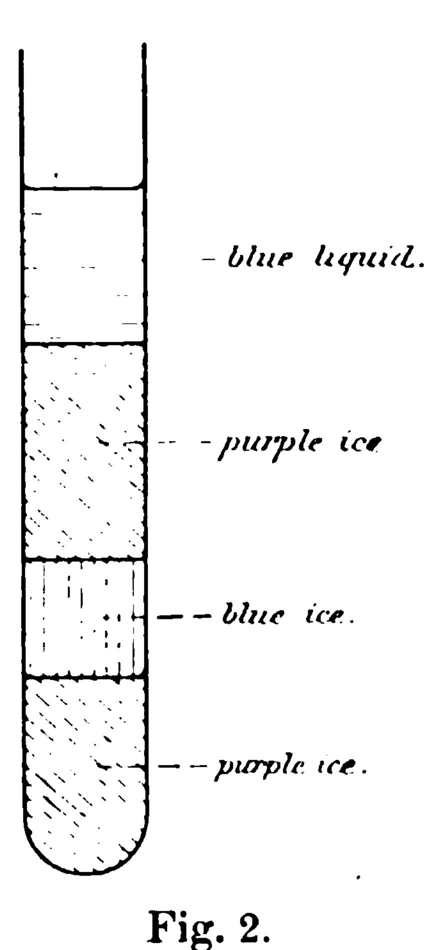


Fig. 2.

6. Water to which enough of the alcoholic solution of cyanine had been added to give a strong blue color was frozen from below. The ice was purple at liquid air temperatures, a brilliant blue in the layers lying some distance above the surface of the liquid air and possessing a somewhat higher temperature, and purple in the still warmer regions near the top. The lines of demarcation were quite sharp. The relation of these zones as observed in the course of the experiment is indicated in Fig. 2.

7. Blue solutions of cyanine were very carefully decolorized by the addition of dilute aqueous solutions of various acids, great care being taken to add only the precise amount

of acid necessary to effect the destruction of color. The acids used for this purpose were respectively oxalic, acetic, citric, and sulphuric. Upon freezing these carefully balanced solutions, in the manner already described, ice was produced which possessed in each case the remarkable display of colors obtained by freezing blue solutions of cyanine. The ice column was purple at very low temperatures, with a blue ring or band covering the region of intermediate temperatures, and purple in the still warmer portions at the top of the tube. We have here the remarkable phenomenon of *colored ice produced by the solidification of a liquid devoid of color.* For purpose of comparison a solution of phenol-phthalein was largely diluted with water. To this the largest amount of sodium hydroxid was added which the phenol-phthalein solution would take without turning red; when frozen, the product was a colorless ice.

8. To determine the temperature at which the purple ice produced by the freezing of cyanine solutions changed to blue, and the lower temperature at which the restoration to purple took place, the copper coil was inserted in the test tube as in the temperature measurements already described. Blue solutions of cyanine, and solutions which had been brought to the point of decolorization by means of sulphuric acid and of acetic acid respectively were tested in turn. The process, as before, consisted in cooling the test tube from below with liquid air and measuring the resistance of the coil when its position coincided with the upper and lower edge of the blue ring. It was not found possible to determine the temperatures at which these color changes took place with the same accuracy as in the case of the ice from the phenol-phthalein solution, but the temperatures are believed to be accurate within two or three degrees. The results obtained in three characteristic cases are shown in the following table:

Table

	Purple to blue	Blue to purple
Dilute aqueous solution (alkaline)	− 30,0°	− 91,5°
Dilute aqueous solution (with sulphuric acid)	− 31,5°	− 91,0°
Dilute aqueous solution (with acetic acid)	− 33,5°	− 94,5°.

The freezing point of an aqueous solution, which contained about 1 ccm of the strong alcoholic solution of cyanine to 250 cm of water, was $-2,7^{\circ}$.

9. A solution of cyanine in absolute alcohol was frozen by the gradual application of liquid air from below. Perfectly clear ice was formed at a temperature of -155°. When viewed by transmitted light this ice showed a blue color almost identical with that of the liquid. By reflected light it was however a deep red. The test tube containing this alcoholic ice was subsequently observed when illuminated by the light of the spectrum. The color by reflection was found to be due to a fluorescence, which was excited most strongly by the yellow and green rays and disappeared when exposed to the blue or violet.

Experiments with other indicators.

In addition to the experiments with phenol-phthalein and cyanine the following observations were made of the effects of freezing solutions of other substances capable of being used as indicators.

10. Methyl orange was dissolved in the proportion of one gram to the liter of water and a few drops of this solution were added to 10 ccm of water in a test tube. The pale yellow alkaline solution freezes to an ice faintly tinged with yellow at the temperature of liquid air. On warming, it turns to a bright yellow just before the melting point is reached. The acid (red) solution freezes to a dark reddish brown ice.

11. Tropaeolin. The alkaline solution freezes to a yellow ice of a paler color than the liquid. The color increases greatly in intensity on approaching the melting point. The acid solution (red) freezes to a dark brownish purple ice.

12. Para-nitro-phenol. The alkaline solution freezes to a white ice, which becomes greenish yellow just before melting. The colorless acid solution freezes to a white ice.

13. Corallin. The red aqueous solution yields a reddish salmon colored ice which retains its color at liquid air temperatures. The yellow acid solution yields a pale yellow ice.

14. Phenacetolin. The red alkaline solution yields a pink ice which retains its color at liquid air temperatures. The

yellow acid solution gives a white ice which changes to yellow before melting.

15. Carminic acid. The purple alkaline solution yields a purple ice, the acid solution an ice of much lighter color (nearly white). Both colors become stronger upon approaching to the melting point.

Theoretical Considerations.

The generally accepted theory of the color changes of indicators assumes that the color of such solutions is due either to the presence of free ions, in which case it appears upon dissociation; or that the color is due to the molecules of the indicator, in which case it disappears upon dissociation, In the case of the aqueous solutions the observations recorded above are in harmony with this theory, and the following conclusions may be reached:

a) The red color of alkaline phenol-phthalein is ionic, since it disappears upon freezing. The faint pink observed in the ice of the stronger solutions is probably a molecular color, which, in the liquid, is masked by the stronger red due to the free ions.

b) The color of the blue solutions of cyanine is chiefly molecular, but the redder purple of the ice as compared with the blue of the liquid suggests that one component of the color of the solution is suppressed by freezing. We know of no existing theory to account for the suppression of the red component at -30^0 and its restoration at -91^0. The fact that upon freezing the dissociated colorless solution, carefully brought to a balance by the addition of acid, the same purple and blue varieties of ice are produced as when an alkaline solution is frozen, suggests that, when dissociation ceases, the molecular compounds formed correspond to some extent at least to those existing in the alkaline solution.

c) Methyl-orange appears, from the color of the ice, to possess a faint yellow molecular color superimposed upon an intense yellow due to free ions. The acid solution possesses a brownish red color of molecular origin, which in the liquid is probably also modified by the yellow color due to the ions.

Upon freezing the stronger ionic yellow is suppressed, leaving a pale yellow ice and a brown ice respectively.

d) The salt formed from tropaeolin, when that indicator is rendered alkaline appears to possess a pale molecular yellow in addition to the strong yellow due to the ions. The acid solution shows a similar combination of ionic yellow and of dark brownish purple due to the molecules.

e) The rose color of the alkaline solution of phenol-acetolin appears to be molecular in character; where as the yellow of the acid solution is ionic.

f) Both colors of the carminic acid solutions appear to be chiefly molecular, although the increased coloration of the ice upon warming may indicate that in partly dissociated solutions ionic color is superimposed upon that due to the molecules.

g) The color of the alkaline solution of para-nitro-phenol appears to be purely ionic.

In the case of the alcoholic solutions tested a satisfactory explanation of the observed color changes is more difficult. The greater complexity of the phenomena of solution in alcohol and the fact that the ice formed is amorphous are doubtless reasons for expecting more complicated color changes than those observed in aqueous solutions. We are of the opinion that a more extended experimental study of the phenomena is necessary before a satisfactory interpretation of these results can be reached.

Certain interesting phenomena of fluorescence which were observed in the course of this investigation and of which all mention has been omitted here, we propose to consider in a forthcoming paper.

Physical Laboratory of Cornell University, Sept. 1903.

(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

---

114. The Van der Waals a in Alcohol and in Ether.

By Edwin H. Hall in Cambridge Mass. U. S. A.

If we make the two assumptions:

1. that the pressure due to molecular attraction within a fluid is a/v^2, where v is the specific volume and a is some constant;

2. that the energy per molecule, aside from the potential energy due to the attraction just mentioned, is a function of temperature only, so that it remains constant during any isothermal change of state;

we can find the value of a by means of the well known equation [1])

$$\rho = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right), \tag{1}$$

where ρ = the internal work of evaporation,

v_1 = the specific volume of the liquid under the pressure of its saturated vapor;

v_2 = the specific volume of the saturated vapor.

The value of a thus obtained will hereinafter be referred to as a'.

If we apply assumption 2 in the case of isothermal changes of volume occuring in the liquid state, without evaporation, we get

$$a = \left(\frac{e}{k}T - p\right)v^2, \tag{2}$$

where p is the external pressure,

v is the specific volume,

T is the absolute temperature,

e is the coeff. of expansion, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)\frac{1}{v}$,

k is the coeff. of compressibility $-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)\frac{1}{v}$.

If, by using equations (1) and (2) with a given fluid at

1) See, for example, W. Nernst, Theoret. Chem. 4. p. 241. 1903.

It is to be observed that such an investigatio
undertake to test the applicability of the van d
continuity equation to the liquid state, for it has
do with the b of that equation.

A brief study [1]) of the behavior of water has
value of a, from the data of the liquid state, to be
than the value of a', from the evaporation data, bot
and at 50° C., though the discrepancy is far less at
temperature than at the lower.

A study of the data given by Amagat [2]) for k
in the case of ethyl alcohol and ethyl ether, supple
the evaporation data of these substances, has given
tabulated below.

As Amagat does not give the values of the nee
cients at definite temperatures and pressures, but
mean values of k through considerable intervals of
particular temperatures and the mean values of e th
siderable intervals of temperature at particular pressu
been necessary to get the particular values of k
means of curves plotted from the data given by A
this process and in various others, some inaccur
doubtless entered, but, in the opinion of the writer,
seriously affect the general character of the result

The observations of Amagat extended from 1 to
spheres and from 0° to 198° C. with each of

pressure. An attempt has been made, however, to get values of these coefficients for particular conditions up to the highest pressure and, in the case of ether, up to the highest temperature. With alcohol Amagat had no stopping place between 100° and 198°, and it has not seemed to the writer advisable to try for particular values of k and e at points above 100° in the case of this liquid.

In the following tables all values except those of P (the external pressure in atmospheres) are given in terms of the C. G. S. system, the dyne being taken as the unit of force.

The numbers in brackets, to the right of each a column, are the result of an attempt to establish a regular gradient of a, with varying pressure, corresponding in a general way to the indications of the a column.

Alcohol.

P	20° C.		40° C.		60° C.	
	$a' = 1197 \times 10^7$		$a' = 1197 \times 10^7$		$a' = 1164 \times 10^7$	
(atm.)	v	$a \times 10^{-7}$	v	$a \times 10^{-7}$	v	$a \times 10^{-7}$
50	1,259	453 (465)	1,285	478 (479)	1,315	483 (496)
100	1,253	458 (463)	1,276	471 (477)	1,306	486 (494)
200	1,242	460 (458)	1,262	476 (472)	1,291	491 (491)
300	1,231	457 (453)	1,250	470 (467)	1,276	494 (487)
400	1,222	449 (448)	1,239	465 (463)	1,265	492 (484)
500	1,214	448 (443)	1,230	459 (459)	1,253	486 (481)
600	1,205	439 (538)	1,222	455 (454)	1,245	479 (477)
700	1,197	422 (433)	1,213	450 (450)	1,236	476 (474)
800	1,189	422 (429)	1,205	444 (446)	1,227	472 (471)
900	1,181	426 (424)	1,197	445 (442)	1,219	464 (468)
1000	1,175	434 (420)	1,189	438 (438)	1,211	466 (465)

P	80° C.		100° C.	
	$a' = 1112 \times 10^7$		$a' = 1072 \times 10^7$	
(atm.)	v	$a \times 10^{-7}$	v	$a \times 10^{-7}$
50	—	— —	—	— —
100	1,340	531 (533)	1,371	567 (570)
200	1,321	524 (527)	1,350	560 (564)
300	1,306	519 (522)	1,330	556 (559)
400	1,291	521 (517)	1,315	563 (553)
500	1,276	518 (512)	1,300	551 (548)
600	1,265	513 (507)	1,288	538 (542)
700	1,256	506 (502)	1,276	526 (537)
800	1,247	490 (497)	1,268	533 (532)
900	1,239	486 (493)	1,259	521 (527)
1000	1,230	494 (488)	1,250	541 (522)

Ether.

P	20° C.		60° C.		100° C.	
	$a' = 495 \times 10^7$		$a' = 491 \times 10^7$		$a' = 482 \times 10^7$	
(atm.)	v	$a \times 10^{-7}$	v	$a \times 10^{-7}$	v	$a \times 10^{-7}$
50	1,411	545 (538)	—	— —	—	— —
100	1,400	582 (535)	1,498	515 (527)	1,608	504 (511)
200	1,380	533 (528)	1,462	522 (522)	1,552	506 (508)
300	1,362	509 (521)	1,435	519 (517)	1,514	504 (504)
400	1,347	514 (514)	1,418	518 (512)	1,486	511 (501)
500	1,333	507 (507)	1,393	512 (507)	1,462	503 (498)
600	1,321	504 (500)	1,377	506 (506)	1,439	487 (494)
700	1,309	499 (493)	1,365	501 (497)	1,419	485 (491)
800	1,299	587 (486)	1,352	500 (492)	1,408	485 (486)
900	1,289	475 (497)	1,340	475 (487)	1,387	486 (485)
1000	1,280	472 (473)	1,330	481 (483)	1,374	490 (482)

P	138° C.		198° C.	
	$a' = ?$		$a' = ?$	
(atm.)	v	$a \times 10^{-7}$	v	$a \times 10^{-7}$
50	—	— —	—	— —
100	—	— —	—	— —
200	1,656	510 (509)	—	— —
300	1,600	506 (505)	1,766	491 (500)
400	1,560	502 (501)	1,699	484 (496)
500	1,528	493 (497)	1,648	497 (493)
600	1,500	490 (492)	1,607	506 (490)
700	1,476	484 (488)	1,574	511 (486)
800	1,455	484 (484)	1,545	493 (483)
900	1,435	481 (480)	1,521	465 (480)
1000	1,419	480 (476)	1,500	457 (477)

Inspection of these tables, made with the use of assumption 2, indicates that, *if assumption 2 is correct*, the following propositions hold:

1. a is not a constant but, in each of the liquids examined, a function of both p and T.

2. In each liquid at constant temperature a increases with increase of volume.

3. In alcohol a is much less than a' at low temperatures; but with rise of temperature the difference diminishes, a growing larger and a' growing smaller.

4. In ether a, at moderate pressures, is somewhat larger than a'; and both a and a' diminish slowly with rise of temperature, apparently approaching equality.

If, on the other hand, assumption 1 is correct, it is plain that assumption 2 does not hold and that isothermal change of volume in the liquid state is accompanied by change of the internal energy, aside from the potential energy due to molecular attraction, the rate of this change with change of volume being a function of both volume and temperature.

Further discussion of this matter must be postponed.

(Eingegangen 3. Oktober 1903.)

115. Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle.

Von W. Nernst in Göttingen.

Bekanntlich hat die Behandlung homogener chemischer Gleichgewichte zu der Anschauung geführt, daß ein solches eindeutig durch seine Temperatur und Konzentrationsbedingungen bestimmt ist.

Im folgenden möchte ich zeigen, daß dieser Satz für jeden Punkt nur dann gilt, wenn die Temperatur nicht gar zu rasch variiert und daß im allgemeinen das Gleichgewicht eines chemischen Systems auch von der Stärke des Temperaturgefälles abhängt.

1. Betrachten wir ein gasförmiges System, in welchem sich bezüglich der Reaktion:

$$(1) \qquad n_1 A_1 + n_2 A_2 \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' \ldots$$

(n Molekülzahl, A Molekülgattung) Gleichgewicht herstellen und längs der x-Achse des Gemisches, das sich in einem Zylinder vom Querschnitte q befindet, ein Temperaturgefälle herrschen möge. In einem chemisch inaktiven Gasgemische stellt sich bekanntlich, nachdem das Diffusionsgleichgewicht eingetreten, für jede Molekülgattung der gleiche Partialdruck her; tritt aber außerdem ein chemisches Gleichgewicht ein, so wird im allgemeinen der Partialdruck jeder Molekülgattung von Punkt zu Punkt längs der Zylinderachse variieren, und wir erhalten einen fortdauernden Diffusionsvorgang, der das System im stationären Zustande vom chemischen Gleichgewicht entfernt. Es wird offenbar, weil die Diffusion eben ausgleichend wirkt, die Änderung der Partialdrucke mit der Temperatur weniger rasch erfolgen, als es die Formeln für das chemische Gleichgewicht verlangen.

Nehmen wir an, um die Begriffe zu fixieren, die Reaktion gehe im Sinne von links nach rechts (bei konstant erhaltenem Druck) unter Wärmeabsorption vor sich; dann folgt bekanntlich aus dem zweiten Hauptsatze, daß die Partialdrucke p der

Moleküle A mit wachsender Temperatur sinken, diejenigen p' der Moleküle A' ansteigen; es werden also die Molekülgattungen A dem Temperaturgefälle entgegen, die Molekülgattungen A' im Sinne desselben wandern. D sei der Diffusionskoeffizient der Molekülgattung A; ein Querschnittselement an der Stelle x von der Dicke dx muß im stationären Zustande von jeder Molekülgattung eine konstante Konzentration behalten; da nun in der Zeit dz von jeder Molekülgattung A die Menge

$$-D q \frac{d p}{d x} d z$$

hineinwandert, und

$$-D q \frac{d p}{d x} d z - D q \frac{d^2 p}{d x^2} d x d z$$

herauswandert, so verbleibt ein Überschuß von

$$+ D q \frac{d^2 p}{d x^2} d x d z$$

und entsprechend von jeder Molekülgattung A' ein solcher im Betrage von

$$-D' q \frac{d^2 p'}{d x^2} d x d z;$$

damit jede einzelne Konzentration konstant bleibt, muß offenbar einerseits

$$\sum D \frac{d^2 p}{d x^2} + \sum D' \frac{d^2 p'}{d x^2} = 0$$

sein; andererseits muß in dem betrachteten Querschnittselement fortwährend eine chemische Umsetzung erfolgen, welche die Molekülgattungen A in diejenige A' überführt, wenn

$$\sum D \frac{d^2 p}{d x^2} > 0$$

ist und eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne, wenn

$$\sum D' \frac{d^2 p'}{d x^2} > 0$$

ist. Damit die Reaktion nach der Gleichung (1) stattfinden kann, muß ferner

$$D_1 \frac{d^2 p_1}{d x^2} : D_2 \frac{d^2 p_2}{d x^2} \ldots = n_1 : n_2 : \ldots$$

und analog

$$D'_1 \frac{d^2 p_1'}{d x^2} : D'_2 \frac{d^2 p_2'}{d x^2} \ldots = n_1' : n_2' : \ldots$$

sein. Der chemische Umsatz (bezogen auf die Moleküle A_1) in dem betrachteten Querschnittselement beträgt nun aber

$$q\,dx\,dz\,(k\,c_1^{n_1}\,c_2^{n_2}\ldots - k'\,c_1'^{n_1'}\,c_2'^{n_2'}\ldots) \text{ Mole,}$$

die einer Abnahme des Partialdruckes der Moleküle A_1 im Betrage von

$$R\,T\,q\,dx\,dz\,(k\,c_1^{n_1}\,c_2^{n_2}\ldots - k'\,c_1'^{n_1'}\,c_2'^{n_2'}\ldots)$$

entsprechen; es diffundieren hinzu $D_1 \frac{d^2 p_1}{dx^2}\,dx\,dz$ Moleküle derselben Gattung und somit wird schließlich unter Fortlassung des gemeinschaftlichen Faktors $q\,dx\,dz$:

$$D_1 \frac{d^2 p_1}{dx^2} + R\,T(k\,c_1^{n_1}\,c_2^{n_2}\ldots - k'\,c_1'^{n_1'}\,c_2'^{n_2'}\ldots) = 0. \tag{2}$$

Für die dem Gleichgewichte entsprechenden Konzentrationen C gilt bekanntlich

$$k\,C_1^{n_1}\,C_2^{n_2}\ldots - k'\,C_1'^{n_1'}\,C_2'^{n_2'}\ldots = 0; \tag{3}$$

wir sehen also, daß die gewöhnliche Gleichgewichtsbedingung nur dann gilt, wenn der erste Ausdruck der Gleichung (2) verschwindend klein wird, weil nur dann die C- und c-Werte einander gleich werden. Wenn andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der zweite Ausdruck der Gleichung (2) verschwindet, so haben wir ein chemisch inaktives Gasgemisch und es wird natürlich dann (wie auch leicht aus obigen Gleichungen abzuleiten) für alle Molekülgattungen der Partialdruck im ganzen Zylinder konstant.

Denken wir uns z. B. ein Temperaturgefälle von sehr hohen bis zu gewöhnlichen Temperaturen in Wasserdampf hergestellt, so findet bekanntlich bei sehr hohen Temperaturen (oberhalb 2000°) eine weitgehende Dissoziation statt; andererseits aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit so ungeheuer groß, daß der erste Ausdruck der Gleichung (2) nicht merklich werden kann; bei mittleren Temperaturen (etwa in der Nähe von 1500°) ist die Dissoziation zwar nur gering, aber die Reaktionsgeschwindigkeit wird hier bereits so gesunken sein, daß die beiden Ausdrücke der Gleichung (2) kommensurabel werden, und der Effekt wird sein, daß infolge von Diffusion bei starkem Temperaturgefälle die kälteren Schichten mehr Knallgas erhalten, als ihrer Temperatur entspricht. Da schließlich bei tieferen Temperaturen (unterhalb ca. 400—500°) die sehr stark ab-

fallende Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein gegen die Diffusionsgeschwindigkeit wird, welch letztere sich bei Gasen mit der Temperatur immerhin nur relativ langsam ändert, so bekommen auch die kalten Schichten merkliche Mengen freien Knallgases.

Wir erkennen also, daß Gleichung (2) gleichzeitig die quantitative Theorie der bekannten Devilleschen Versuche enthält, bei denen mittels des kalt-warmen Rohres aus Wasserdampf Knallgas erhalten wurde.

Setzen wir für den betrachteten Querschnitt

$$d\,T = a\,d\,x,$$

so wird Gleichung (2)

$$D_1\,a^2\,\frac{d^2 p_1}{d\,T^2} + R\,T\,(k\,c_1^{n_1}\,c_2^{n_2}\ldots - k'\,c_1'^{n_1'}\,c_2'^{n_2'}\ldots) = 0. \tag{4}$$

Wir sehen dann sofort, daß die Wirkung des Wärmegefälles auf das Gleichgewicht mit der Diffusionsfähigkeit, dem Temperaturgefälle und der Beschleunigung mit der das Gleichgewicht mit der Temperatur sich verschiebt, ansteigt. Bei mäßigem Temperaturgefälle und daher nur kleinen Verschiebungen des Gleichgewichtes können wir die Werte von $d^2 p_1 / d\,T^2$ aus der Wärmetönung berechnen und finden so, daß dieser Ausdruck mit wachsender Temperatur anfänglich negative Beträge annimmt, dann durch Null geht, um hierauf positive Werte anzunehmen und bei sehr hohen Temperaturen wiederum zu verschwinden, wodurch gleichzeitig der Sinn der Abweichung vom gewöhnlichen Gleichgewichte sich ergibt.

Von einer weiteren Diskussion der Formeln (2) und (4) sei hier Abstand genommen und nur noch bemerkt, daß bei Flammen, Funkenentladungen, Geisslerschen Röhren und dergl. der Einfluß der großen Temperaturdifferenzen in nahe benachbarten Punkten, z. B. auch bei spektralanalytischen Untersuchungen, sich zuweilen bemerklich machen dürfte.

Ähnliche Betrachtungen sind natürlich auch auf wässerige Lösungen anwendbar, doch dürften hier im allgemeinen wegen der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe im Vergleich zu den Gasen die besprochenen Erscheinungen schwieriger nachweisbar sein; Versuche, die Hr. Th. Wulf vor einiger Zeit auf meinen Vorschlag angestellt hat und welche

die Prüfung der Frage bezweckten, ob die Leitfähigkeit von Säuren, bei denen ein Dissoziationsgleichgewicht sich herstellt, oder von Chlor, das hydrolysiert wird, durch ein starkes Temperaturgefälle beeinflußt wird, gaben ein negatives Resultat.

2. Die obigen Betrachtungen sind aber auf einem wesentlich anderen Wege einer experimentellen Prüfung zugänglich. Da nämlich nach den angestellten Erwägungen fortwährend Moleküle der Gattung A entgegen dem Wärmegefälle und solche der Gattung A' im Sinne desselben wandern, ferner eine Energiedifferenz zwischen ihnen besteht, so wird entsprechend eine gewisse Wärmemenge fortdauernd durch den Querschnitt wandern; das bedeutet aber, *daß über die gewöhnliche Wärmeleitung des Gasgemisches noch eine neuartige sich superponiert*, deren Betrag wir berechnen können.

Wir wollen die Rechnung gleich für das einzige in dieser Richtung bisher quantitativ untersuchte Beispiel durchführen, nämlich für Stickstoffdioxyd. Hier wird Gleichung (1)

$$N_2O_4 = 2NO_2; \tag{5}$$

es wandert von kälteren nach wärmeren Schichten die Menge

$$-\,q\,D\,\frac{dp}{dx}\,dz\ N_2O_4$$

(p gleich Partialdruck des N_2O_4) oder mit Berücksichtigung von

$$p = c\,R\,T,$$

die Menge

$$-\,\frac{q\,D}{R\,T}\,\frac{dp}{dx}\,dz \text{ Mole } N_2O_4\,,$$

welche die Wärmemenge

$$-\,q\,\frac{q\,D}{R\,T}\,Q\,\frac{dp}{dx}\,dz \text{ g-cal.}$$

von den wärmeren Schichten nach den kälteren transportieren: darin bedeutet also Q die Dissoziationswärme bei konstantem Druck. Ist die gewöhnliche Wärmeleitung des Gasgemisches, d. h. diejenige, die wir ohne den chemischen Umsatz erhalten würden und dem von den Molekülen transportierten Energieinhalte entspricht, $\varkappa_1$, so wird die gesamte Wärmemenge

$$q\,\varkappa\,\frac{dT}{dx}\,dz = q\,\varkappa_1\,\frac{dT}{dx}\,dz - \frac{q\,D}{R\,T}\,Q\,\frac{dp}{dx}\,dz$$

und somit beträgt die Wärmeleitung $\varkappa$

$$\varkappa = \varkappa_1 - \frac{D\,Q}{R\,T}\frac{d\,p}{d\,T}. \tag{6}$$

Bedeutet P den im gesamten Gasraume konstanten Druck und α den Dissoziationsgrad, so wird[1])

$$p = P\frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad \ln\frac{(1-\alpha^2)\,T}{\alpha^2 P} = +\frac{Q_0}{R\,T} + \text{konst.},$$

worin

$$Q_0 = Q - R\,T$$

die von der Temperatur praktisch unabhängige Dissoziationswärme bei konstantem Volumen bedeutet.

Es wird

$$d\,p = -P\frac{2}{(1+\alpha)^2}\,d\,\alpha$$

und

$$\left(\frac{d\,\alpha}{d\,T}\right)_P = \frac{\alpha-\alpha^3}{2}\left(\frac{Q_0}{R\,T^2} + \frac{1}{T}\right),$$

so daß wir schließlich unter Berücksichtigung von (6) erhalten:

$$\varkappa = \varkappa_1 + \frac{D\,Q_0\,P}{R\,T^2}\left(1 + \frac{R\,T}{Q_0}\right)\left(\frac{Q_0}{R\,T} + 1\right)\frac{\alpha-\alpha^3}{(1+\alpha)^3}. \tag{7}$$

Der Diffusionskoeffizient D der N_2O_4- gegen die NO_2-Moleküle läßt sich direkt natürlich nicht bestimmen; er läßt sich aber mit ziemlicher Sicherheit schätzen. Eine Betrachtung der vorhandenen Beobachtungen lehrt nämlich, daß der Diffusionskoeffizient verschiedener Gase z. B. gegen Kohlensäure um so kleiner wird, je größer das Molekulargewicht M und je größer die Zahl der Atome n in dem Moleküle des betreffenden Gases ist. Setzen wir

$$D = \frac{11{,}0}{\sqrt{n\,M}},$$

so resultiert folgende Tabelle; unter I., II. und III. befinden

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoret. Chemie, IV. Aufl. p. 641. 1903. Daß wir p aus der Formel für das Gleichgewicht berechnen, wird dadurch gerechtfertigt, daß die weiter unten zu besprechenden Messungen auch bei niederen Temperaturen kein Anwachsen der Wärmeleitung mit abnehmendem Temperaturgefälle erkennen lassen, daß also eine merkliche Beeinflussung des Gleichgewichtes durch das Temperaturgefälle bei der betreffenden Versuchsanordnung nicht auftrat.

sich die Messungen von **Loschmidt**, **Obermayer** und **Winkelmann**.[1])

Gas	D ber.	D beob. I.	II.	III.
H_2	0,550	0,556	0,534	—
CH_4	0,123	0,159	0,146	—
O_2	0,137	0,141	0,136	—
CO	0,147	0,141	0,131	—
C_2H_4	0,085	—	0,101	—
N_2O	0,096	0,098	0,092	—
H_2O	0,150	—	—	0,131
CS_2	0,073	—	—	0,063
CH_4O	0,080	—	—	0,088
C_2H_6O	0,054	—	—	0,069
C_6H_6	0,036	—	—	0,053
Luft	0,142	0,142	0,134	—

Mit Ausnahme einiger komplizierterer Verbindungen gibt unsere empirische Formel die Beobachtungen wohl ziemlich innerhalb der Genauigkeit der Messungen wieder; wir berechnen also wohl mit genügender Sicherheit für den Diffusionskoeffizienten

$$N_2O_4 | CO_2, \quad D = 0,047$$

und entsprechend für

$$N_2O_4 | NO_2, \quad D = 0,046.$$

Diese Zahlen gelten für $T = 273$ und wachsen dem Quadrat von T proportional.

Nun ist allerdings zu beachten, daß im Gegensatze zur gewöhnlichen Diffusion, wo bekanntlich durch jeden Querschnitt stets *gleichviel* Moleküle der beiden Gase in entgegengesetzter Richtung hindurchwandern, in unserem Falle offenbar stets *doppelt* soviel NO_2-Moleküle als N_2O_4-Moleküle den Querschnitt passieren müssen, damit der Gesamtdruck der gleiche bleibt. Vielleicht haben wir hier Verhältnisse vor uns, deren weitere Verfolgung für die Theorie der Gasdiffusion überhaupt aufklärend wirken dürfte. Wahrscheinlich wird der obige Wert von D nur für den Fall, daß die Zahl der NO_2-

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik 1. p. 643 ff. 1891.

diejenigen der N_2O_4 - Moleküle merklich übersteigt, genauer zutreffen, und in anderem Falle etwas abnehmen. Da übrigens bei den später zu besprechenden Beobachtungen in der Tat fast durchgängig obige Bedingung erfüllt ist, so scheint die Benutzung des in der angegebenen Weise berechneten Wertes ziemlich einwandfrei und kann wohl kaum erhebliche Fehler verursachen.

Für die numerische Ausrechnung können wir hinreichend genau $R = 2{,}00$ setzen; es beträgt ferner

$$Q_0 = 12900 \quad \text{und} \quad Q = 12900 + 2\,T \text{ g-cal.}$$

P, der Gesamtdruck des Gases, war bei den unten zu besprechenden Messungen 1 Atm., worauf sich auch der Wert von D bezieht; die Einheit des Druckes ist aber, weil bei D, wie auch bei den weiter unten zu besprechenden Absolutwerten der Wärmeleitung als Längeneinheit der cm gilt, derjenige, der aus der Gleichung

$$P = c\,R\,T$$

folgt, wenn wir darin $R = 2{,}00$, $c = 1$ Mol pro cm^3 und $T = 1$ setzen, d. h. es wird für $P = 1$ Atm.

$$P = \frac{2.273}{22420}$$

(22420 = Volum eines Moleküls bei 1 Atm. und $T = 273$). Wir erhalten so aus Gleichung (7)

$$(8) \quad \varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 = \varkappa_1 + 0{,}9692 \,.\, 10^{-4} \left(\frac{6450}{T} + 2 + \frac{T}{6450}\right) \frac{\alpha - \alpha^2}{(1 + \alpha)^2}\,.$$

Die Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds ist von Magnanini gemessen worden; Veranlassung gaben hierzu qualitative Erwägungen ähnlicher Art, wie oben, die mein verehrter Freund Magnanini und ich gemeinsam anstellten[1]), und bald darauf entdeckte Magnanini im Verein mit Malagnini (l. c) die überraschend große Wärmeleitung des im Dissoziationszustande befindlichen Stickstoffdioxyds. In einer späteren Arbeit erbrachten dann Magnanini und Zunino[2]) noch weiteres Beobachtungsmaterial.

1) Vergl. Rendic. Accad. dei Lincei vom vierten Juli 1897. p. 22.
2) Gazz. chim. **30.** p. 405 1900.

Da eine quantitative Theorie damals nicht vorlag, so begnügte sich Magnanini mit mehr orientierenden Beobachtungen und gab keine absoluten Werte der Wärmeleitungsfähigkeit. Da er aber bei seinen Messungen der Abkühlungsgeschwindigkeit auch stets Wasserstoff, Luft und Kohlensäure in den gleichen Gefäßen untersuchte, so sind wenigstens einige seiner Messungsreihen zur nachträglichen Ermittelung der absoluten Wärmeleitung brauchbar.

Die absoluten Wärmeleitungskoeffizienten der obigen drei Gase sind in neuerer Zeit von Winkelmann und von Graetz gemessen worden[1]; außerdem hat O. E. Meyer eine theoretische Formel gegeben, die sich den Beobachtungen gut anschließt und zwischen die Werte der beiden obigen Beobachter fällt. Als zur Zeit wahrscheinlichste Werte möchte ich das Mittel aus diesen drei Zahlenreihen ansehen und wir setzen daher

für Wasserstoff $\varkappa = 3{,}5\ (1 + 0{,}0024\ t) . 10^{-4}$,
„ Luft $\varkappa = 0{,}51\ (1 + 0{,}0025\ t) . 10^{-4}$,
„ Kohlensäure $\varkappa = 0{,}32\ (1 + 0{,}0050\ t) . 10^{-4}$.

Bei der Ähnlichkeit der Konstitution von CO_2 und NO_2 und der geringen Verschiedenheit ihrer Molekulargewichte (44 und 46) können wir die Wärmeleitung beider Gase gleich gross annehmen, was auch in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Messungen an völlig dissoziierten NO_2 sich befindet, und auch $\varkappa_1$ der Formel (8), das sich auf das Gemisch der NO_2 und N_2O_4-Moleküle bezieht, wird nur so wenig davon verschieden sein, daß wir, zumal es bei niederen Temperaturen nur die Rolle einer Korrektionsgröße spielt, dafür den Wert für Kohlensäure einsetzen können.

Von den Messungen Magnaninis zeigen diejenigen der ersten Arbeit den regelmäßigsten Verlauf und sind offenbar erheblich genauer, als die zahlreichen, mehr zur allgemeinen Orientierung angestellten Versuche der zweiten Abhandlung. Aus den beobachteten logarithmischen Dekrementen (vgl. unten Kolumne 2—4) ergeben sich folgende Werte für die Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds:

1) Vergl. darüber O. E. Meyer, Kinetische Theorie. 2. Aufl. p. 294. 1899.

Temp.	Luft	H_2	NO_2	$\varkappa . 10^4$	
				beob.	ber.
40°	0,175	0,56	0,59	4,1	3,90
70°	0,179	0,56	0,56	4,1	4,05
110°	0,183	0,56	0,256	1,29	1,18

In der letzten Kolumne sind die nach Gleichung (8) berechneten Werte verzeichnet, die mit den Beobachtungen Magnaninis befriedigend übereinstimmen. Im besonderen fand Magnanini, daß die Wärmeleitung im mittleren Dissoziationszustande die des Wasserstoffs erreicht; unsere Formel gibt in der Tat eine so gewaltige Vergrößerung der Leitfähigkeit und es ist wohl bemerkenswert, daß sich die überraschend große Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds im absoluten Maße aus der Dissoziationswärme und den Dissoziationsgesetzen mit Hilfe der Anschauungen der kinetischen Gastheorie berechnen läßt.

Setzen wir nach den bekannten Formeln die Wärmeleitung eines Gases einfach der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen[1]) proportional, so würde, da die innere Reibung mit dem Dissoziationszustande relativ wenig variieren dürfte, eine Vergrößerung der Wärmeleitung auf das 14fache infolge der Dissoziation erfolgen müssen. Für 70° würde sich so 0,6, also ein merklich zu hoher Wert ergeben. Selbstverständlich aber sind die bisherigen Formeln auf im Dissoziationszustand befindliche Gase nicht ohne weiteres anwendbar.

Die in der zweiten Arbeit Magnaninis mitgeteilten logarithmischen Dekremente weisen große Schwankungen auf; indem ich die Endtemperatur des Thermometers nicht, wie Magnanini, der (bei den verschiedenen Versuchen wohl nicht hinreichend konstant erhaltenen) Badtemperatur gleichsetzte, sondern aus den direkten Thermometerablesungen extrapolierte, konnte ich zum Teil regelmäßigere Zahlen erhalten. Unter Fortlassung einiger Beobachtungsreihen, bei denen z. B. Kohlensäure größere Dekremente lieferte, als Luft, und die offenbar durch Störungen entstellt sind, berechnete ich folgende Zahlen:

1) Für Stickstoffdioxyd berechnet von A. J. Swart, Zeitschr. f. phys. Chemie 7. p. 120. 1891.

	Apparat Nr. I	II	III	$\varkappa$ beob.	α	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa$ ber.
40°	3,8	4,1	—	4,1	0,295	0,38	3,52	3,90
50°	2,3	3,7	—	4,0	0,404	0,40	3,65	4,05
60°	—	4,0	—	3,9	0,526	0,42	3,39	3,81
70°	1,9	3,0	—	3,7	0,656	0,43	2,75	3,18
80°	—	3,6	—	3,4	0,760	0,45	2,04	2,49
110°	—	—	—	1,4	0,922	0,50	0,68	1,18
130°	—	—	1,6	1,1	—	—	0,33	0,87
160°	—	—	0,8	0,7	0,985	0,58	0,18	0,76
190°	—	—	0,62	0,62	0,998	0,62	0,015	0,635

Indem ich schließlich sämtliche Beobachtungen graphisch auftrug und denjenigen der ersten Arbeit etwa das doppelte Gewicht beilegte, erhielt ich durch graphische Interpolation die in der vierten Kolumne unter $\varkappa$ beob. verzeichneten Mittelwerte.

In den folgenden Kolumnen befinden sich die Dissoziationsgrade α bei Atmosphärendruck[1], die nach Gleichung (8) berechneten (mit 10^4 multiplizierten Werte) von $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, die die Beteiligung der Dissoziation an der Wärmeleitung des Gases bei den verschiedenen Temperaturen illustrieren, und schließlich die theoretischen Werte von $\varkappa$. Größere Differenzen, als den Unsicherheiten der Messungen entspricht, treten nirgends zwischen Rechnung und Versuch auf, wie ein Vergleich der Zahlen $\varkappa$ beob. und $\varkappa$ ber. lehrt.

In der Untersuchung der Wärmeleitung von Gasen besitzen wir also nicht nur einen qualitativen Nachweis der Dissoziation, wie schon R. Goldschmidt[2]) hat nachweisen können, sondern dieselbe dürfte auch zur quantitativen Untersuchung dieses Phänomens in einzelnen Fällen sich eignen. Von besonderer Bedeutung würde die Methode offenbar werden, wenn sie auch auf Flüssigkeiten sich übertragen ließe.

Bekanntlich führen nach Williamson, Clausius, Guldberg u. a. die kinetischen Anschauungen, die in ihrer Anwendung auf chemische Vorgänge sich bereits wiederholt so frucht-

1) Vgl. darüber A. J. Swart l. c. u. K. Schreber ibid. **24.** p. 651. 1897.
2) Thèse, Brüssel 1902.

bar erwiesen haben, zu dem Resultat, daß auch im Gleichgewicht fortwährend ein chemischer Umsatz von gleichem, aber entgegengesetzten Betrage sich abspielt, dessen Größe ich bereits früher berechnet habe[1]); wie mir scheint, hat die obige Theorie der Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds, die ja eine fortwährende Trennung und Wiedervereinigung der NO_2-Moleküle annehmen muß, zu einer direkteren Prüfung und Bestätigung jener Anschauung geführt, als es bisher möglich war. Insofern darf ich die vorliegende Notiz vielleicht als einen bescheidenen Beitrag zur Verwirklichung der von Boltzmann[2]) ausgesprochenen Hoffnung ansehen, daß auch die Erkenntnis der Tatsachen der Chemie durch die mechanischen Bilder der kinetischen Gastheorie sich wird fördern lassen.

---

1) Theoret. Chem. IV. Aufl. p. 575.

2) Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 206. 1898.

(Eingegangen 3. Oktober 1903).

116. Mechanische Analogien der Beziehunge zwischen Torsion und Magnetismus.

Von **H. Nagaoka** in Tokyo.

Die merkwürdigen Wechselbeziehungen zwischen T und Magnetismus wurden von G. Wiedemann [1]) auf der drehbaren Moleküle erklärt, während Maxwell [2]) die T eines stromtragenden Eisendrahtes durch Magnetisieru den wohlbekannten Versuch von Joule über die L änderung durch Magnetisierung zurückgeführt hat. Die T von Kirchhoff [3]) über Magnetostriktion kann derart er werden, daß die Wechselwirkung zwischen Torsion und I tismus leicht aus seinen Gleichungen hergeleitet werden, w zum Teil von Voigt [4]), Drude [5]) und mir [6]) entwickelt ist. Nach J. J. Thomson [7]) kann man einen magneti Draht als ein mechanisches System auffassen und son verschiedenen diesbezüglichen Fragen beantworten. Im den werde ich erst beweisen, daß ein stromdurchfl magnetisierter Draht als ein unecht bizyklisches Syste trachtet werden kann, und dann die mechanischen An der verschiedenen Erscheinungen der Magnetostriktion Anwendung des Hamiltonschen Prinzips erläutern.

Die zyklischen Koordinaten eines polyzyklischen S seien gegeben durch $p, p_1, \ldots p_\nu$; die Geschwindigke $h$ten Masse $m^{(h)}$ wird gegeben durch

$$v^{(h)} = a^{(h)}\dot p + b_1^{(h)}\dot p_1 + \ldots + b_\nu^{(h)}\dot p_\nu ,$$

1) G. Wiedemann, Elektricität. **3.** p. 767. 1895.
2) J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism. **2.** Nr. 447.
3) G. Kirchhoff, Berlin. Mon. Ber. p. 139. 1884.
4) W. Voigt, Compendium d. theoretischen Physik, **2.** p. 20
5) P. Drude, Wied. Ann. **53.** p. 69. 1897.
6) H. Nagaoka and K. Honda, Phil. Mag. **4.** p. 66. 1902.
7) J. J. Thomson, Applications of Dynamics to Physics a. Che p. 47. 1888.

worin die Koeffizienten $a^{(h)}$, $b^{(h)}$ bloß Funktionen der Parameter sind. Die kinetische Energie des Systems läßt sich dann schreiben

$$T = \frac{\dot{p}^2}{2} \sum m^{(h)} (a^{(h)})^2 + \dot{p} \sum_{h=1}^{n} \sum_{\varkappa=1}^{\nu} m^{(h)} a^{(h)} b_{\varkappa}^{(h)} \dot{p}_{\varkappa} + \frac{1}{2} \sum_{h=1}^{n} \sum_{\varkappa=1}^{\nu} m^{(h)} (b_{\varkappa}^{(h)} \dot{p}_{\varkappa})^2 .$$

Wenn die Anzahl der zyklischen Koordinaten $p_{\varkappa}$ sehr groß ist, so kann man annäherungsweise

$$\sum_{h=1}^{\nu} m^{(h)} a^{(h)} b_{\varkappa}^{(h)} \dot{p}_{\varkappa} = C \dot{p}_b ,$$

$$\sum_{h=1}^{n} m_h \sum_{\varkappa=1}^{\nu} m^{(h)} (b_{\varkappa}^{(h)} \dot{p}_{\varkappa})^2 = B \dot{p}_b^2$$

setzen, wo $\dot{p}_b$ die mittlere zyklische Geschwindigkeit bezeichnet. Folglich erhält man

$$T = \frac{A}{2} \dot{p}^2 + \frac{B}{2} \dot{p}_b^2 + C \dot{p} \dot{p}_b .$$

Die so abgeleitete kinetische Energie kann als diejenige eines unecht bizyklischen Systems angesehen werden.

Offenbar können $\dot{p}$ und $\dot{p}_b$ den elektrischen Strömen analog betrachtet werden. Nimmt man an, daß die Magnetisierung durch spezielle Anordnung einer großen Anzahl von Molekularströmen $\dot{p}_{\varkappa}$ bedingt ist, so wurde der Ausdruck für die kinetische Energie eines magnetisierten Drahtes, durch den elektrischer Strom von der Stärke $\dot{p}$ hindurchfließe, angepaßt. Um die Konfiguration dieser Molekularströme anzugeben, denken wir uns $\dot{p}_b$ immer mit einer Größe σ assoziiert, so daß das Produkt $\sigma \dot{p} = J$ das Moment eines Solenoides von der Stromstärke $\dot{p}_b$ darstellt; dadurch ist die Größe J der Magnetisierung äquivalent. Durch Einführung dieser Größen läßt sich der Ausdruck für die kinetische Energie folgendermaßen schreiben:

$$T = \frac{A}{2} \dot{p}^2 + \frac{b}{2} \sigma^2 \dot{p}_b^2 + C \dot{p} \sigma \dot{p}_b ,$$

$$= \frac{A}{2} \dot{p}^2 + \frac{b}{2} J^2 + c \dot{p} J ,$$

wobei $B = b \sigma^2$, $C = c \sigma$ gesetzt sind. Es wird weiter vorausgesetzt, daß A und die mittlere Stärke der Molekularströme $\dot{p}_b$ durchaus konstant bleiben, und b, c und σ von einem Parameter, der mit τ bezeichnet wurde, abhängig sind.

Damit das Problem der Torsion eines magnetisierten Drahtes entspricht, wurde die potentielle Energie des Systems gleich $\frac{1}{2}\mu\tau^2$ gesetzt, wobei μ die Torsionskonstante und τ den Torsionswinkel bezeichnen. Folglich erhalten wir für das kinetische Potential H den Ausdruck

$$H = \frac{1}{2}\mu\tau^2 - \left(\frac{A}{2}\dot{p}^2 + \frac{b}{2}J^2 + c\dot{p}J\right).$$

Die Kraft, welche p zu vergrößern strebt, ist gegeben durch

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{p}}\right) = -\frac{d}{dt}(A\dot{p} + cJ),$$

wenn $\dot{p}$ nicht vorhanden ist, so wird

$$(1) \qquad \begin{cases} \Pi = -\dfrac{d}{dt}(cJ), \\ \quad = -\dfrac{d}{d\tau}(cJ)\dfrac{d\tau}{dt}. \end{cases}$$

Diese Kraft ist der elektromotorischen Kraft äquivalent, die durch Torsion eines longitudinal magnetisierten Drahtes entsteht. Experimentell mißt man den vorübergehenden Strom, dessen Gesamtstärke durch

$$\int \Pi\, dt = -cJ$$

gegeben ist.

Als Parameterkraft tritt

$$-\frac{1}{\dot{p}}\frac{\partial H}{\partial \sigma} = -\frac{\partial H}{\partial J} = bJ + c\dot{p}.$$

Für $\dot{p} = 0$ ist diese Kraft gleich

$$(2) \qquad \mathfrak{H}_m = bJ;$$

und für $J = 0$ ist sie gleich

$$(3) \qquad \mathfrak{H}_s = c\dot{p}.$$

$\mathfrak{H}_m$ gibt die magnetisierende Kraft, die durch Torsion eines longitudinal magnetisierten Drahtes entsteht, und $\mathfrak{H}_s$ diejenige Kraft, welche durch Torsion eines stromführenden Drahtes hervorgerufen ist.

Die Kraft

$$-\frac{\partial H}{\partial \tau} = -\mu\tau + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \tau}(bJ^2) + \frac{\partial}{\partial \tau}(cJ)\cdot\dot{p}$$

besteht aus drei Teilen P, P_m und P_s.

$$P = -\mu\tau$$

mißt die Kraft, mit welcher der Draht im unmagnetisierten Zustande dem tordierenden Kräftepaar entgegenwirkt;

$$P_m = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\tau}(b J^2) \tag{4}$$

mißt die Torsionskraft, die durch Magnetisierung des ferromagnetischen Drahtes hervorgerufen wird; fließt der Strom $\dot{p}$ durch den Draht, so entsteht noch ein anderes Kräftepaar

$$P_e = \frac{\partial}{\partial\tau}(c J)\dot{p}\,. \tag{5}$$

Zwischen Π und P_e besteht die Reziprozität, die durch

$$\frac{\partial\Pi}{\partial\tau} = -\frac{\partial P_e}{\partial\dot{p}}$$

gegeben ist.

Die mechanischen Analogien, die hier abgeleitet worden sind, zeigen die Existenz von fünf Größen Π, $\mathfrak{H}_m$, $\mathfrak{H}_e$, P_m und P_e, die miteinander verkettet zusammentreten. Zur Bestätigung dieser Größen im ferromagnetischen Draht liegen verschiedene experimentelle Untersuchungen vor. Leider ist unsere Kenntnis des magnetischen Verhaltens von Kobalt noch etwas mangelhaft, aber für Eisen und Nickel haben wir reiche Materialien für die Diskussion der Eigenschaften dieser Größen, wie es unten angedeutet wird.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß bei der Torsion eines magnetisierten Eisendrahtes ein elektrischer Strom erzeugt wird, der so lange andauert, als die Torsion sich ändert[1]; dies erklärt offenbar die Existenz der elektromotorischen Kraft, welche durch $\Pi = -\frac{\partial}{\partial\tau}(c J)\cdot\frac{d\tau}{dt}$ dargestellt ist. Dagegen wurde ein magnetisierter Draht tordiert durch Hindurchfließen eines elektrischen Stromes[2]; diese Torsionskraft bleibt so lange bestehen, als der Strom andauert. Bekanntlich ist diese Kraft gegeben durch $P_e = \frac{\partial}{\partial\tau}(c J)\cdot\dot{p}$. Wegen der Reziprozität zwischen Π und P_e wird der Verlauf der Kurven, welche die

1) C. Matheucci, Ann. d. Chim. et d. Phys. **53.** p. 385. 1858.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **103.** p. 571. 1858; **106.** p. 161. 1859; C. G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. **32.** p. 193. 1883; **35.** p. 377. 1889.

Torsion durch P_s bezw. die elektromotorische Kraft Π darstellen, miteinander ähnlich sein. Im Eisen ist die Torsion und auch die elektromotorische Kraft im entgegengesetzten Sinne wie im Nickel.[1] Ferner erweisen die Kurven für die elektromotorische Kraft und die Torsion ein Maximum in den beiden ferromagnetischen Metallen. Mit starker Magnetisierung wird die Richtung der elektromotorischen Kraft im Eisen umgekehrt, was auch mit der Torsion der Fall ist.[2] Somit ist die mechanische Analogie für die beiden Kräfte Π und P_s für Eisen und Nickel erwiesen. Ferner ist es auch klar, daß c verschiedenen Charakter im Eisen und Nickel besitzt.

Experimentell wurde es gefunden, daß ein stromführender ferromagnetischer Draht durch Torsion longitudinal magnetisiert wurde; diese Kraft hat ihre Analogie in $\mathfrak{H}_s = c\,p$.[3] Wie oben erwähnt wurde, ist das Verhalten des c entgegengesetzt im Eisen und Nickel; so wurden für gleichgerichteten Strom und Torsion im gleichen Sinne, die Drähte der beiden Metalle entgegengesetzt magnetisiert, wie durch Beobachtung bestätigt worden ist.

Bei der Torsion eines magnetisierten Drahtes wurde die Magnetisierung auch geändert, wie durch das Vorhandensein des $\mathfrak{H}_m = b\,J$ erklärt wurde. Ähnlicherweise ist die Torsion eines gedrillten Drahtes geändert durch Magnetisierung, wobei die Torsionskonstante eine scheinbare Änderung erfährt[4]; diese Wirkung würde auf das Vorhandensein der Kraft

$$P_m = \frac{1}{2}\,\frac{\partial}{\partial\,\tau}(c\,J^2)$$

zurückzuführen sein. Beim konstanten J ist

$$P_m = \frac{\partial\,\mathfrak{H}_m}{\partial\,\tau}\cdot\frac{J^2}{2};$$

daher wird die mechanische Analogie bestätigt, wenn die Torsionsänderung durch Magnetisierung und die Änderung der Magne-

1) L. Zehnder, Wied. Ann. **38**. p. 68. 1889; H. Nagaoka, Phil. Mag. **29**. p. 123. 1890.

2) S. Bidwell, Phil. Mag. **22**. p. 253. 1886; C. G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. **35**. p. 377. 1899; H. Nagaoka a. K. Honda, Phil. Mag. **4**. p. 60. 1902.

3) G. Wiedemann, Wied. Ann. **27**. p. 383. 1886.

4) K. Honda u. a., Phil. Mag. **4**. p. 537. 1902.

tisierungskraft durch Torsion miteinander sich ähnlich verhalten. Bei der Torsion eines Eisendrahtes im schwachen Felde steigt die Magnetisierung erst und nimmt dann allmählich ab[1]; in starken Feldern findet beständige Abnahme der Magnetisierung statt; bei der Magnetisierung eines tordierten Eisendrahtes ist das Verhalten der Torsion analog wie für die Magnetisierung. Beim Nickel[2] ist die Wirkung der Torsion auf die Magnetisierung wieder gerade entgegengesetzt wie im Eisen; gleiches gilt auch von der Wirkung der Magnetisierung auf die Torsion. In starken Feldern dagegen verhält sich der Nickeldraht gleich wie Eisendraht; man beobachtet beständige Abnahme der Magnetisierung durch Torsion bez. der Torsion durch Magnetisierung. Kobalt verhielt sich wie Eisen und Nickel in starken Feldern.[3] Dabei haben wir dle Ähnlichkeit zwischen der Torsionskraft und der Magnetisierungskraft durch Torsion bestätigt und somit auch deren mechanische Analogien in P_m und $\mathfrak{H}_m$ gewonnen.

Um das Verhalten eines gedehnten Drahtes zu studieren, setzen wir den Parameter gleich δ und die kinetische Energie

$$T = \frac{A}{2}\dot{p}^2 + \frac{\beta}{2}J^2 + \gamma\dot{p}J.$$

Eine ähnliche Betrachtung wie für den tordierten Draht zeigt das Vorhandensein der fünf Größen; nämlich

$$\Pi(\delta) = -\frac{d}{dt}(\gamma J), \quad \mathfrak{H}_m(\delta) = \beta J, \quad \mathfrak{H}_e(\delta) = \beta J,$$

$$P_m(\delta) = \frac{1}{2}\frac{\partial(\beta J^2)}{\partial\delta} \text{ und } P_e(\delta) = \frac{\partial(\gamma J)}{\partial\delta}\dot{p},$$

welche dieselbe Bedeutung für den gedehnten Draht haben, wie oben für den tordierten Draht angedeutet worden ist.

Beim Eisen ist die Magnetisierungskraft $\mathfrak{H}_m(\delta)$, welche durch Dehnung eines magnetischen Drahtes entsteht, von der Magnetisierung abhängig, für schwache Magnetisierung wächst sie bis zu einem Maximum und nimmt dann allmählich ab[4]; beim Nickel ist das Verhalten einfach und der Magneti-

1) Lord Kelvin, Phil. Trans. für 1879. p. 72.

2) H. Nagaoka, Journ. Coll. Sci., Tokyo 2. p. 283. 1888; 3. p. 189. 1890.

3) K. Honda u. a, Phil. Mag. 4. p. 537. 1902.

4) E. Villari, Pogg. Ann. 126. p. 67. 1868; J. A. Ewing, Phil Trans. 176. 1885.

sierung entgegengesetzt, ohne ein Maximum zu erreichen[1]; beim Kobalt ist das Verhalten dem Eisen gerade entgegengesetzt.[2] Untersucht man die scheinbare Änderung der Dehnungskonstante durch Magnetisierung, so zeigen Eisen, Nickel und Kobalt ähnliches Verhalten wie für die Magnetisierungskraft durch Dehnung[3]; diese Analogien ersieht man im Ausdruck für $P_m(\delta)$ und $\mathfrak{H}_m(\delta)$.

Beim Eisen und Nickel hat man auch einen äußerst kleinen Wert für die Dehnungskraft durch Hindurchfließen eines elektrischen Stromes gefunden[4], welche ihre Analogie in $P_e(\delta)$ besitzt, aber unsere experimentelle Kenntnis der Größen $\Pi(\delta)$ und $\mathfrak{H}_e(\delta)$ ist noch mangelhaft. Man braucht kaum zu sagen, daß diese elektromotorischen und Magnetisierungskräfte, wenn sie überhaupt existieren, sehr klein und ziemlich schwer von Störungen zu trennen sein müssen.

Diese verschiedenen Beziehungen sind meistenteils nur in qualitativer Hinsicht bestätigt worden; genau gesprochen müssen wir stets die Hysterese, die diese Erscheinungen begleitet, berücksichtigen; die wirklich beobachteten Erscheinungen sind daher viel komplizierter, als man mit Hilfe eines einfachen bizyklischen Systems erläutern kann.

Tokyo, Phys. Institut der Universität.

1) J. A. Ewing u. G. C. Cowan, Phil. Trans. **189.** p. 325. 333. 1888.

2) C. Chree, Phil. Trans. **181 A.** p. 329. 1890; H. Nagaoka u. K. Honda, Phil. Mag. **4.** p. 54. 1902.

3) K. Honda u. a., Phil. Mag. **4.** p. 459. 1902.

4) A. Righi, Anm. di Bologna, **4.** 1879; S. Bidwell, Proc. Roy. Soc. **51.** p. 495. London 1892; K. Honda, Journ. Coll. Sci. **13.** p. 77. Tokyo 1900.

(Eingegangen 4. Oktober 1903.)

117. Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen.

Von R. Wachsmuth in Rostock.

Die Schwingungen tönender Luftsäulen sind vor Jahren ein Gegenstand des Studiums für den Jubilar[1]) gewesen; so mag Hr. Boltzmann ein kleines Interesse vielleicht auch der nachfolgenden Verwertung solcher Schwingungen entgegenbringen. Es soll gezeigt werden, daß sich Dichtebestimmungen in einfacher Weise durch die Änderung der Tonhöhe ein und derselben kleinen Labialpfeife ausführen lassen, wenn man diese nacheinander von verschiedenen Gasen oder Dämpfen durchströmen läßt.

Diese Erscheinung hat man wiederholt zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit v benutzt, indem man die Schwingungszahl n der Pfeife und die Wellenlänge λ, also

$$v = \lambda n$$

ermittelte. Andererseits ist diese Geschwindigkeit unter guter Übereinstimmung mit dem Experiment auch aus der bekannten Dichte d und dem Druck p eines Gases berechnet worden. Es gilt die Gleichung

$$v = \sqrt{\frac{\varkappa p(1+\alpha t)}{d}},$$

wobei $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeutet. Durch Kombination beider Gleichungen kommt man zu einem Ausdruck für die Dichte, welcher ihre Bestimmung auf experimentellem Wege gestattet. Wenn man die Dichten auf Luft bezieht, also $d_0 = 1$ setzt, so erhält man für ein beliebiges Gas:

$$d = \frac{\varkappa p(1+\alpha t)\lambda_0^2 n_0^2}{\varkappa_0 p_0(1+\alpha t_0)\lambda^2 n^2}.$$

Hier beziehen sich sämtliche mit Index 0 versehene Größen

1) A. Toepler u. L. Boltzmann, Pogg. Ann. 141. p. 321. 1870.

auf Luft. Bläst man nun dieselbe Pfeife mit zwei verschi
Gasen an, so ist die Wellenlänge konstant und nur di
höhe verändert sich, entsprechend dem wechselnden
bleibt also als endgültige Formel:

$$d = \frac{\varkappa p (1 + \alpha t) n_0^2}{\varkappa_0 p_0 (1 + \alpha t_0) n^2}.$$

Ist der Wert von $\varkappa$ bekannt, so kann man hiermit unmi
die Dichte bestimmen.

Legt man — wie dies bei Molekulargewichtsbestimn
meist der Fall — nicht Wert auf absolut genaue Res
sondern begnügt sich mit einer Ungenauigkeit von m
10 Proz., so lassen sich weitere Abkürzungen anbringe
durch die experimentelle Erfahrung gegeben sind. Zu
für Gase: Hier wird man Luft wie Gas bei derselben Zi
temperatur benutzen können, die Temperaturkorrektio
fortlassen dürfen. Dagegen wird eine Unkenntnis des V
nisses der spezifischen Wärmen in der Tat einen Fehl
dingen, wenn $\varkappa$ von 1,4 wesentlich abweicht. Bei bek
Dichte läßt sich hier der Wert von $\varkappa$ bequem ern
Sonst setzt man näherungsweise $\varkappa = \varkappa_0$. — Der Druck fäl
der Gleichung heraus, weil der zum Ansprechen der Ver
pfeife notwendige Überdruck stets klein ist gegenübe
Druck der Atmosphäre.

Für Dämpfe tritt als Erleichterung hinzu, daß hier
hochmolekulare Verbindungen nur wenig von 1,1 ab
Benutzt man Dampf von 100° und vergleicht mit Lu
Zimmertemperatur, so fallen die $\varkappa$-Werte und die Tempe
korrektionen fort, weil sich die Quotienten gegenseitig zi
genau aufheben. Es bleibt dann

$$d = \frac{n_0^2}{n^2}.$$

In der Folge sollen zuerst die Apparate beschriebe
sodann für einige Gase und Dämpfe die erzielten Res
als Proben für die Methode mitgeteilt werden.

Die Apparate bestehen im wesentlichen aus eine
einigen Schutzhüllen versehenen Versuchspfeife, die mit
Gasometer oder dem Verdampfungsapparat verbunden
und einer als Vergleichspfeife dienenden regulierbaren S
pfeife.

Aus einer 10 cm langen und 1,1 cm weiten, dünnwandigen Messingröhre wurde eine kleine offene Labialpfeife mit gerader Lippe angefertigt. Der Fuß der Pfeife ist 8,3 cm lang, die Maulweite beträgt 0,3 cm.

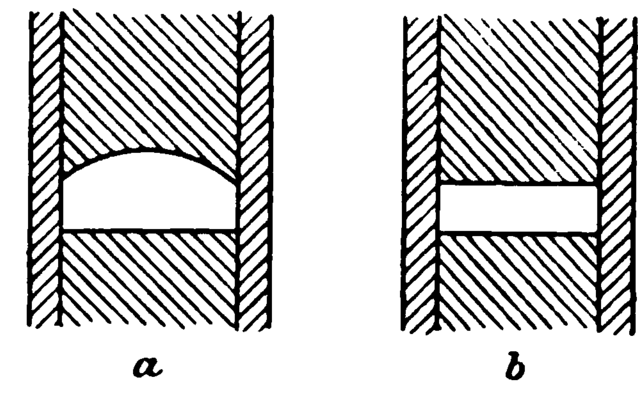


Fig. 1.

Derartig kleine Pfeifen erhalten im Handel stets einen gekrümmten Rand der Lippe (vgl. Fig. 1 a). Das hat den Vorteil, daß der Grundton nicht so leicht in die Obertöne umspringt, vielmehr wegen der verschiedenen Länge der Luftlamelle auch bei etwas verändertem Druck ein Resonanzton zustande kommt. Jedoch hängt die Höhe dieses Tones in ziemlich weiten Grenzen von der Stärke des Anblasens ab, wie man sich leicht an jeder kleinen derartigen Pfeife überzeugen kann. Wenn das für gewöhnlich nicht störend ins Gewicht fällt, so liegt es an der zumeist ziemlich eng begrenzten Stärke des verwendeten Winddruckes. Anders eine gerade Lippe (Fig. 1 b). Hier hält sich die Höhe des Grundtones fast ganz unverändert, freilich springt aber der Ton viel leichter in die Oktave. Diese Gefahr liegt jedoch bei den schwachen, hier verwendeten Drucken (ca. 10—20 cm Wasser) nicht vor, während es wichtig ist, die Höhe von dem Druck unabhängig zu machen. — Kleine Maulweiten bedingen leichteres Ansprechen.

Die Pfeife erhielt einen Ansatzschlauch und wurde durch einen Kork in eine 3 cm weite und 20 cm lange Glasröhre eingeführt (vgl. Fig. 2), damit eine Gas- oder Dampfhülle von gleicher Art wie der Blasestrom gesichert ist. Ein vielfach ausgezackter Kork hält die Versuchspfeife leicht in axialer Lage, ein Verschlußkork mit kleiner Durchbohrung läßt am anderen Ende der Glasröhre nur so viel Dampf austreten, als in die Pfeife eintritt. Auch diese Öffnung muß für den Anfang nahezu verschlossen werden, damit sich zuerst ein Überdruck einstellt und die vorhandene Luft verdrängt wird.

Durch die umhüllende Röhre sinkt die Tonhöhe der Pfeife. Die Schwingungszahl muß also auch für Luft in dieser Hülle neu bestimmt werden.

Handelt es sich um ein *Gas* von Zimmertemperatur, so ist der Apparat damit fertig. Für Gase, die leichter sind als Luft, richtet man die Pfeife nach unten, sonst erhält sie eine nach oben gerichtete Lage. Man wird dann die Pfeife mit dem Schlauchansatz an das betreffende Gasometer anschließen. Ist der Druck hier zu gering, so kann man eine Drucksteigerung durch Zwischenschaltung einer Gummiballvorlage erzielen, wie solche für Wasserzerstäuber in Gebrauch sind.

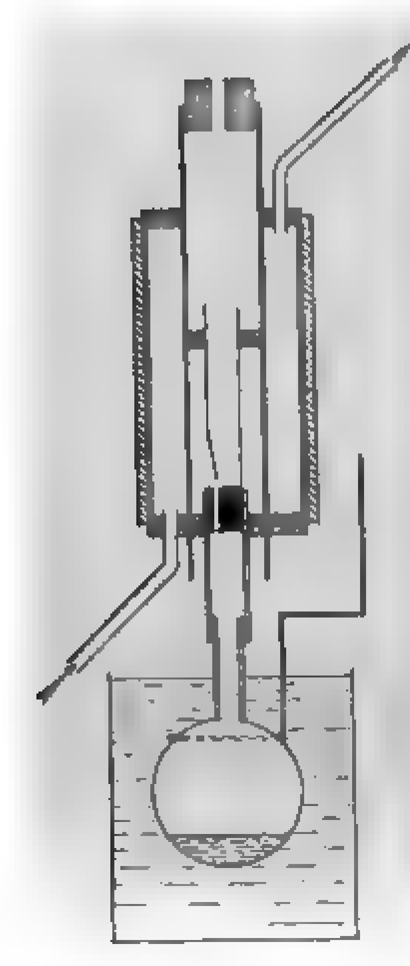


Fig. 2.

Die Hauptverwendung wird diese Methode aber für Bestimmung der Dichte von *Dämpfen* haben. Hier liefert eine Glaskugel mit Ansatzrohr, wie sie für die Dampfdichtebestimmung nach Dumas gebraucht wird, den nötigen Dampf. Die Füllung mit Flüssigkeit geschieht in der üblichen Weise durch Ansaugen. Man verwendet etwas mehr Substanz, als für die Dumassche Methode nötig, um den Verdampfungsprozeß länger auszudehnen. Die Verdampfung erfolgt in einem Bade von konstanter Temperatur. Dampf derselben Temperatur wird durch einen Heizmantel geschickt. Zu diesem Zweck erhielt das Glasrohr, welches mit Dampf erfüllt werden soll, noch einen koaxialen Mantel von 6 cm Durchmesser und 14 cm Länge (vgl. Fig. 2) mit Zuleitung und Ableitung für den durchströmenden Dampf. Ich habe bei meinen Versuchen siedendes Wasser als Bad und Wasserdampf als Anheizung des Zylinders benutzt. Die Pfeife und ihre Umhüllungen waren an einem eisernen Stativ befestigt, ebenso ein Halter, der die Glaskugel unter Wasser hielt.[1])

Nachdem das Bad in starkes Sieden gekommen und auch

1) Der Apparat wird in verbesserter Gestalt durch die Firma Kaehler & Martini in Berlin geliefert.

der Mantel durch den durchströmenden Dampf hinlänglich erwärmt ist, kann der Versuch beginnen.

Der Versuch selbst gestaltet sich äußerst einfach. Man schiebt den Glasballon in das untere Schlauchende der Pfeife bis an den Halter, hebt das Stativ mit dem ganzen Apparat in die Höhe und senkt diesen in das Bad. Sofort oder innerhalb einer halben Minute (je nach der Höhe des Siedepunktes der Substanz) fängt die Pfeife an zu tönen und hält die fast sofort erreichte Tonhöhe, bis die Flüssigkeit in dem Ballon verdampft ist. Die Tonhöhe aber bestimmt man mit Hilfe einer Stimmpfeife. Die Einstellung läßt sich leicht auf 1 mm genau machen. Die Dichte bestimmt man dann nach dem oben Gesagten als $d = n_0^2/n^2$.

Die Berechnung der Schwingungszahl der Stimmpfeife aus den Dimensionen gestaltet sich auch bei Anwendung der Cavalier-Colschen Formel ziemlich fehlerhaft, sobald die Tiefe der Pfeife groß wird gegen ihre Länge. Ich habe daher meine Stimmpfeife mit einer willkürlichen Millimeterskala versehen und die Höhe der eingestellten Töne auf einem Monochord ermittelt. Als solches war bequem ein 1 m langer Eisendraht von 0,1 mm Dicke, der mit einem Gewicht von $1^1/_2$ kg gespannt war. Für ganz hohe Töne (Wasserstoff) empfiehlt sich die Anwendung der Galtonpfeife. Sind die Schwingungszahlen einmal ermittelt, so würde man praktischerweise diese oder auch gleich (wenn man immer dieselbe hohe Temperatur benutzt) die Dichten auf dem Stempel der Stimmpfeife anbringen. Es wird dann jede Rechnung überflüssig. Aber auch so erfordert eine Dampfdichtebestimmung nur noch wenige Minuten.

Über den Grad der erreichten Genauigkeit werden am besten einige Resultate ein Urteil gewähren. Dabei ist hervorzuheben, daß eine Wiederholung des Experimentes stets genau dieselben Einstellungen der Vergleichspfeife ergab, die Bestimmung der Tonhöhe der Vergleichspfeife am Monochord dagegen wegen der verschiedenen Klangfarbe Fehlern ausgesetzt war und mehrfach wiederholt werden mußte. Gerade diese aber läßt sich dauernd festlegen.

Von Gasen wurden mit dem definitiven Apparat, aber unter Benutzung eines weiteren Rohres nur Leuchtgas und

Kohlensäure untersucht. Die Tonhöhe der Pfeife betrug für Luft 1720 Schwingungen. Die Rechnungen gestalten sich immer gleich: Bestimmung der Schwingungszahl durch Beziehen auf die Länge der Monochordsaite für $a_1 = 435$, Bildung des Quotienten der Schwingungszahlen und Quadrierung. Für die Ausrechnung genügt der Rechenschieber. Für Kohlensäure ist die Rechnung unten durchgeführt.

Für *Leuchtgas* pflegen Bestimmungen auf der Wage Werte zwischen 0,38 und 0,40 zu geben. Die akustische Methode ergab ohne Korrektion 0,395.

Für *Kohlensäure* ($d = 1,519$) wurde das Resultat mit x/x_0 d. h. 1,3/1,4 multipliziert und die Dichte zu 1,50 gefunden, nämlich:

$$\frac{36,4}{11,7} 435 = 1352. \quad \Big| \quad \left(\frac{1720}{1352}\right)^2 = 1,62 \quad \Big| \quad 1,62 \frac{1,3}{1,4} = 1,50.$$

Für Dämpfe war das übergeschobene Glasrohr so eng, daß die wesentliche Erniedrigung der Tonhöhe auf 1615 Schwingungen eintrat. Die Resultate sind folgende:

Benzol:	$d = 2,73$	woraus	Molekulargewicht	79	statt	78
Äthylbromid:	$d = 3,8$	„	„	110	„	109
Chloroform:	$d = 4,09$	„	„	118	„	119
Tetrachlorkohlenstoff:	$d = 5,38$	„	„	156	„	154

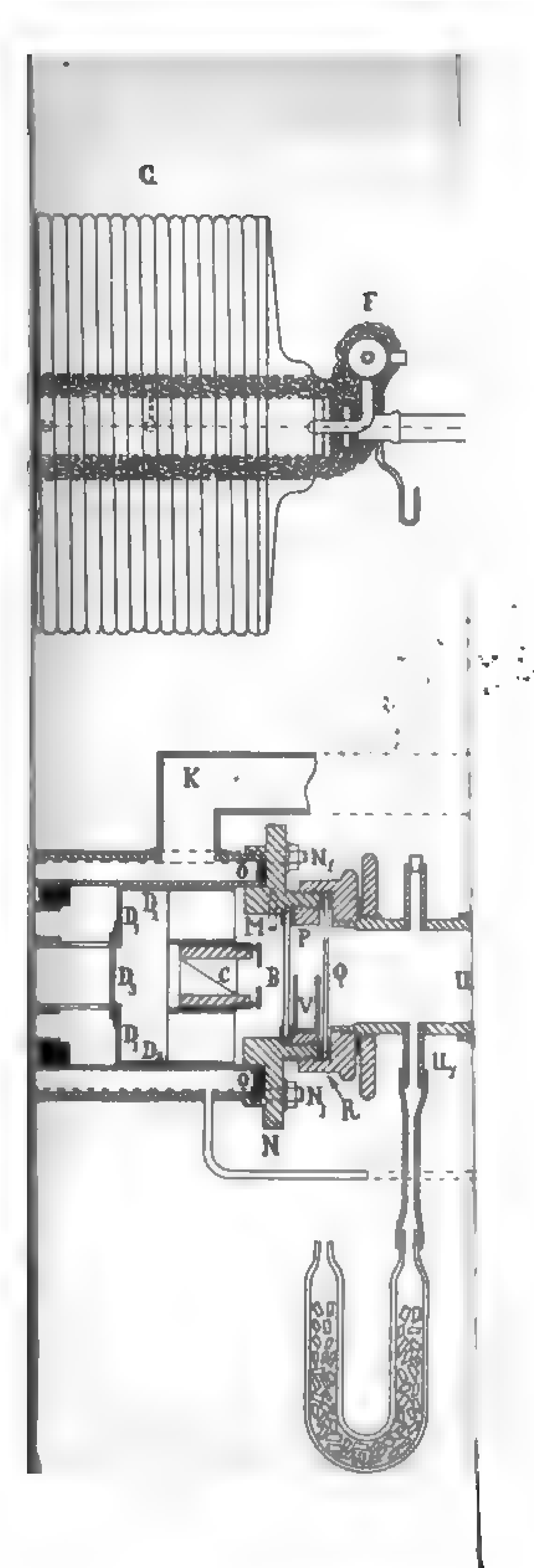
Die Brauchbarkeit dieser Resultate zeigt die Berechtigung der erwähnten Vernachlässigungen. — Es wäre gewiß interessant, nach der vorliegenden Methode die Dichte von dissoziierten Dämpfen zu untersuchen, doch ist das aus Mangel an Zeit unterblieben.

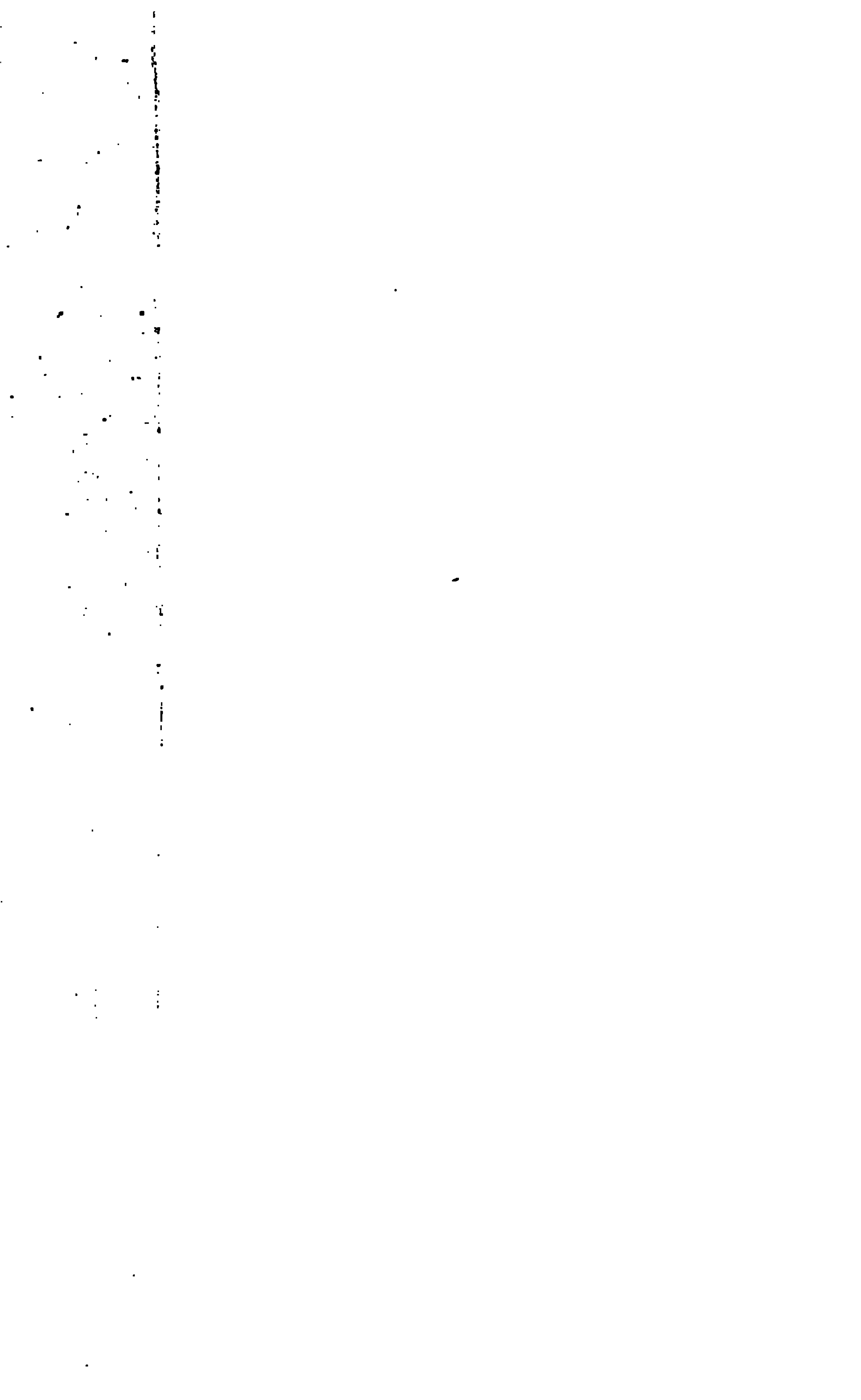
(Eingegangen 4. Oktober 1903.)

Namenverzeichnis der Mitarbeiter.

	Seite
Abraham, M.	85
Andrade, J.	51
Arrhenius, S.	860
Bäcklund, A. V.	224
Bancroft, W. D.	558
Barus, C.	204
Behn, U.	610
Benndorf, H.	691
Berg, O.	798
Bjerkness, V.	455
du Bois, H.	809
Borgmann, J.	76
Brace, D. B.	576
Bredig, G.	839
Brunn, H.	94
Bryan, G. H.	123
Burbury, S. H.	542
Cardani, P.	501
Chwolson, O.	28
Conrad, V.	691
Curry, Ch. E.	282
Czermak, P.	80
Czuber, E.	266
Duhem, P.	13
Ebert, H.	448
Edelmann, M. Th.	815
Exner, Fr.	600
Exner, F. M.	652
Feussner, W.	537
Finger, J.	752
Forch, C.	696
Frege, G.	656
Frischauf, J.	1
Garbasso, A.	469
Goldhammer, D. A.	410
Graetz, L.	477
Granqvist, G.	799
Grünwald, J.	518
Grunmach, L.	460
Guglielmo, G.	341
Hall, E.	899
Haschek, E.	497
Hasenöhrl, F.	642
de Heen, P	43
Heydweiller, A.	4
van't Hoff, J. H.	233
Hoffmann, R.	600
Houllevigue, L.	62
Jäger, G.	313
Jahnke, E.	487
Jones, H. C.	105
Kayser, H.	38
Kiebitz, F.	610
Killing, W.	715
Knott, C. G	333
Kobald, E.	423
König, W.	832
Kohl, E.	678
Korn, A.	277
Kossonogoff, J.	882
Kostersitz, K.	497
Kuenen, J. P.	483

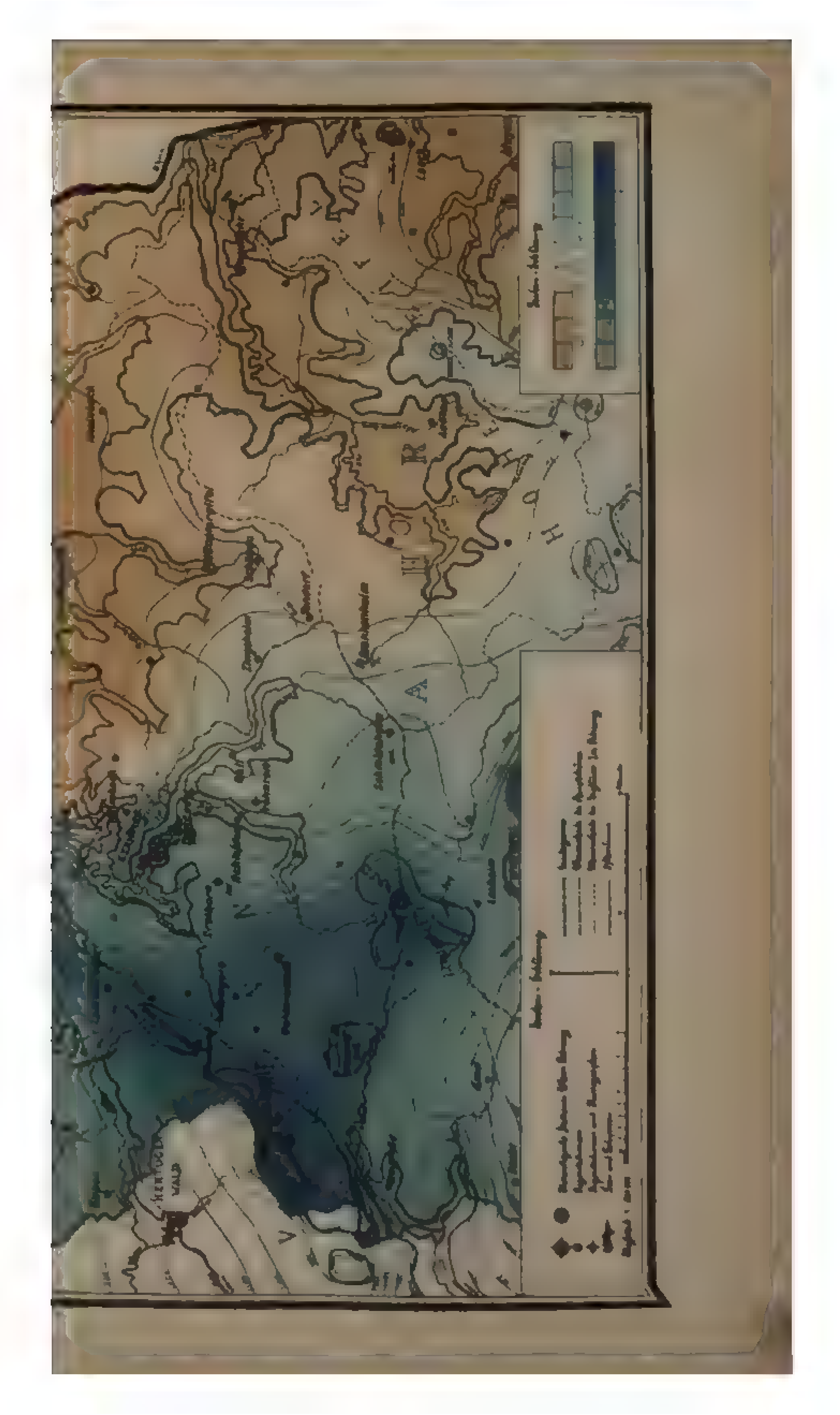
	Seite
van Laar, J. J.	316
Lampa, A.	146
Lampe, E.	215
Larmor, J.	590
Le Blanc, M.	188
Lecher, E.	739
Lehmann, O.	287
Levi, M. G.	188
Lorentz, H. A.	721
Mach, E.	441
Mache, H.	137
Margules, M.	585
Mathias E.	817
Matthiessen, L.	141
Melander, G.	789
Merritt, E.	890
Meyer, St.	68
Meyer, W. Fr.	386
Mie, G.	326
Moser, J.	745
Nagaoka, H.	916
Neesen, F.	742
Nernst, W.	904
Neumann, C.	252
Nichols, E. L.	890
von Obermayer, A.	299
Pellat, H.	150
Pfaundler, L.	71
Planck, M.	113
Polis, P.	766
Reinganum, M.	876
Richarz, F.	706
Riecke, E.	165
Righi, A.	730
Runge, C.	260
Sagnac, G.	526
Schiller, N.	350
Schiötz, O. E.	618
Schuster, A.	569
Siertsema, L. H.	780
von Smoluchowski, M.	626
Sommerfeld, A.	848
Stark, J.	399
Starke, H.	667
von Sterneck, R.	687
Strauss, E.	277
Streintz, F.	196
Sutherland, W.	373
Traube, J.	430
Trevor, J. E.	493
van der Waals, J. D.	305
Wachsmuth, R.	923
Walker, G. W.	242
Walter, B.	647
Wassmuth, A.	555
Webster, A. G.	866
Wegscheider, R.	367
Wehnelt, A.	160
Weinmayr, F.	839
Weinstein, B.	510
Wiedemann, E.	826
Wien, W.	174
Zindler, K.	34


G
F
K
O
N_1
M
P
Q
C
B
U
V
O
N
R
U_1





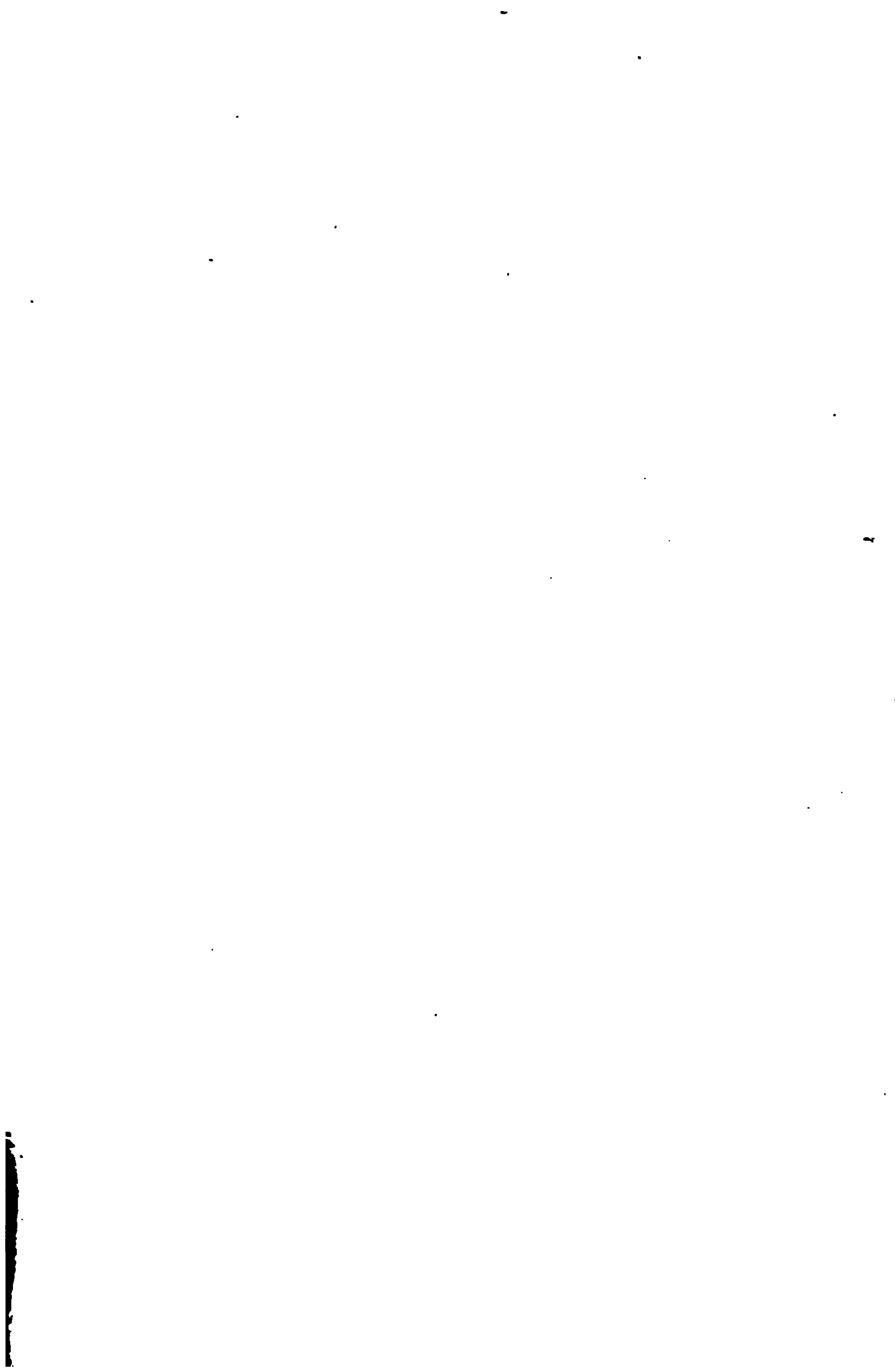

Niederschlagskarte
der Flussgebiete
AHR, ERFT und ROER
auf Grund zehnjähriger Beobachtungen
1893 - 1902
entworfen von
P. POLIS
gezeichnet von
A. SIEBERG
Düsseldorf
Neuss
Zons
Grevenbroich
Mönch Gladbach
KÖLN
Düren












3 2044 014 312 896


SEP 1 0 1994
BOOK DUE
CANCELLED


HARVARD COLLEGE
CONSERVED

